

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Químicas.



TESIS DOCTORAL

**Análisis completo de espectros complejos de resonancia
magnética nuclear : aplicación al CIS y TRANS-1-metoxi-1,
3-butadieno y a los ácidos benzoico y toluicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ernesto Díez Villanueva

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Serie A - n.º 116

SECCION DE QUIMICAS

**ANALISIS COMPLETO DE ESPECTROS
COMPLEJOS DE RESONANCIA
MAGNETICA NUCLEAR**

**APLICACION AL CIS Y TRANS-1-METOXI-1,3-
BUTADIENO Y A LOS ACIDOS BENZOICO Y TOLUICOS**

Depósito Legal: M.16741-1970
Impreso por el Servicio de Publicaciones de la Facultad de Ciencias
Universidad de Madrid

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de "Resonancia Magnética Nuclear" del Instituto de Química Física "Rocasolano", entre los años 1966-1970, bajo la dirección del Dr. M. Rico Sarompas, a quien deseo expresar mi sincero agradecimiento.

Deseo hacer extensivo también mi reconocimiento, al Prof. Dr. J. Morcillo Rubio, Jefe del Departamento de "Estructura Molecular y Espectroscopía" del Instituto "Rocasolano", así como al Director de este Centro, por las facilidades proporcionadas para la realización de este trabajo.

Por su colaboración en la elaboración de programas de cálculo, deseo expresar mi agradecimiento al Sr. G. del Río Castro y a la Srta. M. Pérez Díaz.

Durante los años en que se ha realizado este trabajo, se me han concedido becas del "Patronato de Igualdad de Oportunidades" y del "Plan de Formación de Personal Investigador". Quiero expresar mi reconocimiento a los Organismos concesores de estas ayudas.

	Pág.
INTRODUCCION.....	5
I <u>FUNDAMENTO Y METODO DEL ANALISIS ESPECTRAL</u>	11
I.1 GENERALIDADES.....	11
I.2 HAMILTONIANA DE SPIN NUCLEAR.....	14
I.3 METODO ITERATIVO DE ANALISIS.....	22
I.4 PROGRAMAS NMRT Y NMREN.....	27
I.5 ASIGNACION ESPECTRAL.....	35
I.6 DOBLE RESONANCIA.....	41
I.7 DESCOMPOSICION ESPECTRAL: PROGRAMA NMROV.....	50
II <u>PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</u>	63
II.1 OBTENCION DE ESPECTROS.....	63
II.1.A Preparación de muestras.....	63
II.1.B Espectrometros utilizados y espectros de resonancia simple.....	64
II.1.C Experimentos de doble resonancia.....	69
II.2 <u>CIS-1-METOXI-1,3-BUTADIENO</u>	75
II.2.A Resultados del análisis.....	75
II.2.B Signos de las constantes de acopla- miento.....	81
II.3 <u>TRANS-1-METOXI-1,3-BUTADIENO</u>	85
II.3.A Resultados del análisis.....	85
II.3.B Signos de las constantes de acopla- miento.....	90
II.3.C Descomposición espectral.....	96
II.4 ACIDOS BENZOICO Y TOLUICOS.....	102
II.4.A Características generales.....	102
II.4.B Acido Benzoico.....	105
II.4.C Acido <u>para</u> -toluico.....	110

	Pág.
II.4.D Acido <u>orto</u> -toluico.....	113
II.4.E Acido <u>meta</u> -toluico.....	117
III <u>DISCUSION DE RESULTADOS</u>	121
III.1 METOXI-BUTADIENOS.....	121
III.1.A Constantes de acoplamiento.....	121
III.1.B Conformación del grupo metoxilo.....	130
III.1.C Desplazamientos químicos.....	133
III.2 ACIDOS BENZOICO Y TOLUICOS.....	144
III.2.A Constantes de acoplamiento.....	144
III.2.B Desplazamientos químicos.....	149
RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	159
BIBLIOGRAFIA.....	165

INTRODUCCION

La Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se ha desarrollado ampliamente desde 1946, fecha en que PURCELL y BLOCH (Premios Nobel de Física 1952) descubrieron el fenómeno. La excepcional utilidad de esta técnica en la identificación y caracterización de estructuras moleculares explica su rápido desarrollo instrumental y teórico, que ha ampliado grandemente su campo de aplicabilidad.

Para la mayoría de los propósitos, los espectros de RMN de alta resolución (los obtenidos en fase líquida o gaseosa) pueden resumirse en los valores de los parámetros magnéticos (desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento) de los núcleos de la molécula estudiada. Estos parámetros vienen determinados por la estructura electrónica de la molécula, si bien, dado el carácter aproximado de las funciones de onda electrónicas, no es posible su cálculo teórico cuantitativo. Las correlaciones parámetros-estructura se suelen hacer empírica o semi-empíricamente, lo que no obsta para que la Química Cuántica proporcione contribuciones de utilidad en RMN y, recíprocamente, los parámetros magnéticos nucleares puedan utilizarse como sondas para investigar los más sutiles aspectos de la estructura electrónica de las moléculas. En efecto, los parámetros magnéticos de un núcleo dependen fundamentalmente de la función de onda molecular en los alrededores del propio núcleo, en contraste con otras magnitudes moleculares que son función de la molécula en conjunto. Así, por ejemplo, mientras la susceptibilidad magnética es una medida del movimiento total de los electrones en un campo magnético, los desplazamientos químicos muestran el efecto de estos movimientos en diferentes puntos de la molécula. Las constantes de acoplamiento pueden considerarse, a su vez, como una medida de la polarizabilidad electrónica en diferentes partes de la molécula.

En el estudio completo del espectro de RMN de una molécula podemos distinguir tres partes: la obtención del espectro, su análisis para obtener los parámetros magnéticos y el estudio de éstos en términos de las funciones de onda electrónicas moleculares.

El objetivo principal del presente trabajo es la puesta a punto de los medios necesarios para llevar a cabo el análisis espectral, es decir, la extracción, a partir del espectro, de los valores de los parámetros magnéticos nucleares que lo definen, con el máximo de precisión que permitan las técnicas instrumentales. De una consideración de los resultados expuestos en la extensa bibliografía de los últimos años, referente a la resonancia magnética del protón, puede concluirse que se ha abusado en demasía de la aplicación del análisis de primer orden a la determinación de parámetros magnéticos, en casos en los que dicha aproximación no era estrictamente aplicable. Ello puede llevar, en el mejor de los casos, a la determinación de unos parámetros afectados de errores sustanciales y, lo que es más grave, conducir, en otros casos, a interpretaciones erróneas, si no se tienen en su debida consideración los principios del análisis en su forma más general. La importancia esteoquímica de las constantes de acoplamiento de largo alcance, la frecuente detección por la técnica de RMN de moléculas en equilibrios de interconversión conformacional y la comparación de valores diferenciales de parámetros en moléculas análogas, son tres ejemplos de casos en los que la obtención de valores precisos para los parámetros magnéticos resulta ser imperativa.

El análisis completo de un espectro de RMN, mediante el cual se obtienen valores precisos para los parámetros magnéticos nucleares, es, por lo general, un proceso complicado y sólo abordable con la ayuda de ordenadores electróni

cos. uestro ~~esfuerzo~~ ~~en este campo~~ dirigió principalmente a la confección y puesta a punto de programas de cálculo para el ordenador IBM 7090 del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid (CCUM).

La primera etapa del análisis es la determinación de la posición e intensidad de las líneas que forman el espectro. La precisión de los valores finales de los parámetros magnéticos depende muy críticamente de la precisión en la medida de las frecuencias de las líneas. En los casos en los que existen multipletes poco resueltos, debidos al solapamiento de líneas muy próximas, no es posible determinar con garantía la posición de las líneas componentes, por simple inspección del contorno. Para tal objeto, se ha confeccionado un programa del cálculo, el NMROV, que realiza el proceso de descomposición espectral de un contorno dado, contribuyendo, de este modo, a la resolución del problema.

En las etapas siguientes del análisis, es necesario, para poder llevar a cabo la asignación espectral, el cálculo de espectros correspondientes a un conjunto dado de parámetros, así como realizar el ajuste de los niveles de energía experimentales a partir del conjunto de transiciones asignadas y efectuar, por último, un refinamiento de los valores de los parámetros magnéticos iniciales. La teoría involucrada a este proceso, basada en las propiedades del momento angular de spin, es bien conocida. Los métodos y programas de cálculo existentes se han revisado críticamente, eligiéndose los programas NMRIT y NMREN para ser adaptados, con la finalidad de realizar las operaciones descritas.

Las técnicas de doble resonancia proporcionan una considerable ayuda en las etapas iniciales del análisis, así como en el problema de la determinación de los signos

de las constantes de acoplamiento. Conscientes de este hecho, a lo largo de este trabajo, hemos utilizado extensivamente estas técnicas, en sus diversas modalidades.

Como aplicación y verificación de las técnicas de análisis puestas a punto, se han elegido dos tipos de moléculas: cis y trans-1-metoxi-1,3-butadieno y los ácidos bénzoico y toluico. Para todas ellas, existía un interés, por parte de otros investigadores españoles, por la información de carácter fundamental que podría proporcionar un estudio completo de su espectro de RMN y las posibles correlaciones de sus parámetros magnéticos con otras propiedades físicas moleculares. Por otra parte, los espectros de RMN de estas moléculas, por su complejidad y por la existencia de gran número de acoplamientos de largo alcance, se presentaban como un excelente banco de prueba para la comprobación y verificación de los métodos de análisis y técnicas experimentales utilizadas.

Finalmente, hemos creído interesante discutir los resultados obtenidos para los parámetros magnéticos de las moléculas estudiadas a la luz de las teorías que prevalecen actualmente en el estudio de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento del protón. Para la descripción de la estructura electrónica de las moléculas estudiadas, se han llevado a cabo cálculos de orbitales moleculares de electrones independientes, según las aproximaciones CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap) y EHT (Extended Huckel Theory), que incluyen a todos los electrones de valencia, y para los que el tiempo de ordenador no resulta prohibitivo.

En la primera parte de esta Memoria se revisan los fundamentos y la metodología del análisis espectral, incluyendo una descripción del algoritmo y operación de los

programas de cálculo utilizados. El capítulo se completa con una exposición de las técnicas de doble resonancia, en lo que se refiere a su utilización como instrumento en el proceso del análisis. En la segunda parte, se describe la parte experimental de preparación de muestras y obtención de espectros de simple y doble resonancia y la aplicación de los métodos de análisis a las moléculas estudiadas. Se exponen los resultados obtenidos y se discuten sus correspondientes errores. En la tercera parte, se discuten los valores de los parámetros magnéticos obtenidos, en relación con la estructura molecular y electrónica de los correspondientes compuestos.

I. FUNDAMENTO Y METODO DEL ANALISIS ESPECTRAL

I.1 GENERALIDADES

El sistema de spines nucleares formado por los núcleos de momento magnético no nulo, pertenecientes a una molécula dada, cuando se sitúa en el seno de un campo magnético uniforme, H_0 , adopta un conjunto de estados estacionarios descritos mecanocuánticamente por las correspondientes funciones y valores propios. Mediante la introducción de un campo oscilante de radiofrecuencias, de la frecuencia apropiada, se producen transiciones entre estos estados. El espectro de RMN es una representación gráfica de la energía absorbida por una muestra frente a la frecuencia de irradiación, y consta de tantas señales de absorción como transiciones entre niveles de energía permiten las reglas de selección (1,2).

Los espectros de RMN de alta resolución (obtenidos en fase líquida o gaseosa) se analizan en términos de la Hamiltoniana de spin nuclear, que se describe en I.2, obtenida, en principio, fenomenológicamente, expresada en las variables primarias que generan el espectro, esto es, las coordenadas de spin nuclear, y en la que figuran los parámetros magnéticos denominados desplazamientos químicos, ν_i , y constantes de acoplamiento spin-spin, J_{ii} . Mediante dicha Hamiltoniana es posible llevar a cabo un análisis estrictamente cuantitativo en términos de los parámetros magnéticos citados (3).

La forma de la Hamiltoniana puede justificarse planteando un tratamiento mecanocuántico completo, para lo cual hay que incluir junto a las coordenadas de spin nuclear otras variables adicionales, concretamente, las coordenadas espaciales y de spin de los electrones de la molécula a la que pertenecen los núcleos considerados. Identificando términos entre la Hamiltoniana completa y la utiliza-

da en el análisis, resultan, para ν_i y J_{ii} , expresiones en las que intervienen las energías de estados excitados moleculares, lo cual hace inviable la solución completa. Por tanto, si bien es posible extraer del espectro, de modo cuantitativo, los valores de los parámetros magnéticos, una interpretación de éstos en función de entidades más fundamentales sólo puede hacerse en forma de correlaciones empíricas, o mediante cálculos semi-empíricos aproximados (4).

El análisis de un espectro de RMN en función de los parámetros magnéticos nucleares puede llevarse a cabo por métodos directos o por métodos iterativos (5), si bien estos últimos son los más utilizados, por ser más aptos para ser programados en ordenadores electrónicos (6). En el presente trabajo se ha aplicado el método descrito por Swallen y Reilly (7), que es el más frecuentemente utilizado, y que presenta la ventaja de que el tiempo de ordenador empleado en cada iteración es menor que en otros métodos. En dicho método iterativo se utilizan dos programas de cálculo, el NMRIT y el NMREN, cuyas versiones, revisadas por Ferguson y Marquardt (8), se han adaptado al ordenador IBM 7090 del Centro de Cálculo de la Universidad de Madrid (CCUM). El NMRIT se utiliza en dos modalidades; en una de ellas (no iterativa), calcula el espectro correspondiente a un conjunto inicial de parámetros de prueba, formando, a partir de ellos, la matriz Hamiltoniana, y diagonalizándola para encontrar los niveles de energía. El proceso matemático se expone en I.2. Si los parámetros de prueba son suficientemente próximos a los experimentales, es posible establecer una correlación entre las líneas de los espectros calculado y observado, que permite asignar a las líneas experimentales las transiciones a las que son debidas, definidas éstas por los índices de los niveles de energía entre los que ocurren. La asignación espectral, a la que se dedica el capítulo I.5, es generalmente la parte más la

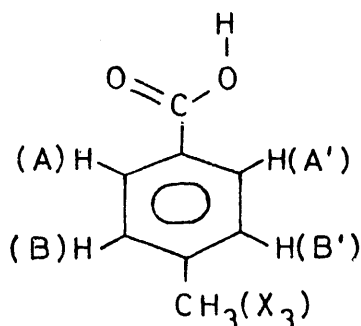
boriosa del análisis, si bien existen métodos para simplificarla, entre los cuales destacan las técnicas de múltiple irradiación. A partir de las frecuencias de las líneas experimentales asignadas, el programa NMREN calcula los niveles de energía experimentales del sistema. Finalmente, el programa NMRIT, en su modalidad iterativa, refina los parámetros de prueba para obtener un ajuste óptimo entre los niveles de energía experimentales y los calculados con los parámetros ajustados.

Dada su importancia en el análisis, el capítulo I.6 se dedica a la exposición de las técnicas de doble irradiación conocidas como desacoplamiento de spines y desacoplamiento selectivo. Con la primera se consigue simplificar el espectro a analizar eliminando el efecto de un grupo de protones equivalentes. Con la segunda se pueden determinar los signos relativos de las constantes de acoplamiento, lo que, con frecuencia, no es posible deducir del espectro de resonancia simple.

Un capítulo importante del análisis, y previo a todo tratamiento, es la medida precisa de las líneas espectrales, que vienen definidas por tres parámetros, frecuencia, intensidad y anchura media, de los cuales la frecuencia debe ser determinada lo más exactamente posible, pues ellas exclusivamente son la base de la iteración en el cálculo de los parámetros magnéticos. En la sección I.7 se describen los métodos tradicionales de medida, junto con un nuevo programa, el NMROV, confeccionado por nosotros para efectuar dicha medida de manera más exacta, utilizando un método de ajuste de curvas.

I.2 HAMILTONIANA DE SPIN NUCLEAR

Para representar el sistema de spin nuclear de una molécula se utiliza la notación convencional $A_p B_q C_r \dots N_t$, en la que el símbolo A_p se refiere a p núcleos magnéticamente equivalentes, es decir, aquellos que presentan el mismo desplazamiento químico y la misma constante de acoplamiento con los núcleos de los demás grupos. Los núcleos simétricamente o químicamente equivalentes, es decir, aquellos que presentan el mismo desplazamiento químico, pero están distintamente acoplados con otro núcleo dado de la molécula, se distinguen con primas, $A' A'' A''' \dots$. El sistema de spines del ácido para-metil-benzoico, por ejemplo, prescindiendo del protón ácido que no se acopla con los demás, se representa por $AA' BB' X_3$. Los protones del grupo metilo constituyen un grupo de núcleos magnéticamente equivalentes. Sin embar-



go, los protones en orto al carboxilo son sólo simétricamente equivalentes, dado que, por ejemplo, $J_{AB} \neq J_{AB'}$. Letras próximas en el alfabeto representan núcleos fuertemente acoplados, es decir, aquellos para los que el cociente entre el desplazamiento químico relativo, $\delta_{ii'} = \nu_i - \nu_{i'}$, y la constante de acoplamiento, $J_{ii'}$, es pequeño (< 5), utilizándose letras más o menos separadas en el alfabeto según el valor de dicho cociente.

Un grupo de núcleos magnéticamente equivalentes, A_p , puede tratarse como un conjunto compuesto (8), con momento angular total I_A , que puede tomar los valores (para nú-

cleos de spin $1/2$),

$$I_A = 1/2 p, 1/2 p - 1, \dots, 1/2 \text{ (p impar) } \text{ ó } 0 \text{ (p par) } \{1\}$$

El espectro de RMN del sistema completo puede considerarse como una superposición de los espectros correspondientes a isómeros de spin, caracterizados éstos por combinaciones dadas de los momentos angulares de grupo I_A, I_B, \dots, I_N , cuyos espectros pueden calcularse separadamente (factorización en bloques por equivalencia magnética). El espectro del sistema completo es la superposición de los de los isómeros de spin, pesando convenientemente las intensidades de las transiciones según el número de formas como el isómero puede originarse. El espectro del sistema correspondiente al ácido para-metil-benzoico puede considerarse como una superposición de dos isómeros, de acuerdo con los valores que adopte I_X (grupo metilo), uno para el que $I_A = I_{A'} = I_B = I_{B'} = 1/2$ y $I_X = 3/2$ y otro para el que $I_A = I_{A'} = I_B = I_{B'} = 1/2$ y $I_X = 1/2$ (doble peso).

El espectro de RMN de alta resolución de un sistema de spines, perteneciente a una molécula, compuesto por n núcleos de spin $1/2$ y N grupos equivalentes puede analizarse (prescindiendo de consideraciones de anchuras de líneas) con la siguiente Hamiltoniana

$$H = \sum_i^N \nu_i I_z(i) + \sum_{i < i'}^N J_{ii'} \underline{I}(i) \underline{I}(i') \quad \{2\}$$

siendo $\nu_i = \gamma_i H_0 (1 - \sigma_i) / 2\pi = \nu_0 (1 - \sigma_i)$, el desplazamiento químico de los núcleos del grupo i y $J_{ii'}$, la constante de acoplamiento spin-spin entre los núcleos de los grupos i e i' . $\underline{I}(i)$ es el vector momento angular total del grupo i (suma de los momentos angulares de los núcleos del grupo) e

$I_z(i)$ su componente respecto de la dirección del campo magnético, H_0 . En la expresión del desplazamiento químico, γ_i es la razón giromagnética de los núcleos del grupo i y σ_i la constante de apantallamiento. La Hamiltoniana queda expresada en Hertzios (Hz), unidades de frecuencia.

El cálculo del espectro de RMN correspondiente a un conjunto de parámetros magnéticos, ν_i y J_{ii} , exige obtener previamente las funciones y valores propios del sistema, resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo,

$$H\psi_k = E_k \psi_k; \quad (k = 1, \dots, 2^n) \quad \{3\}$$

H opera en un espacio de dimensión 2^n y las ψ_k pueden desarrollarse como combinaciones lineales de un conjunto completo de funciones ϕ_1 que formen una base. Un conjunto tal lo forman las funciones $\phi_1 = \alpha(1) \alpha(2) \dots \beta(p) \dots \beta(n)$, que se obtienen como productos de las funciones de spin, α o β , de los núcleos individuales. Llevando a $\{3\}$ la expresión $\psi_k = \sum_1 C_{k1} \phi_1$ y aplicando el principio de variaciones se obtiene,

$$\underline{H} \underline{S} = \underline{\Lambda} \underline{S} \quad \{4\}$$

siendo \underline{H} la matriz que representa a la Hamiltoniana, $H_{mn} = \langle \phi_m | H | \phi_n \rangle$, \underline{S} la matriz de vectores propios y $\underline{\Lambda}$ la matriz diagonal de valores propios de la energía. Por diagonalización de \underline{H} se obtienen \underline{S} y $\underline{\Lambda}$,

$$\underline{S}^{-1} \underline{H} \underline{S} = \underline{\Lambda} \quad \{5\}$$

las frecuencias de las transiciones se obtienen como diferencias entre elementos adecuados de $\underline{\Lambda}$ y las intensidades relativas se calculan a partir de los vectores propios \underline{S} y la matriz correspondiente a la componente x del momento angular, I_x .

El problema se reduce, fundamentalmente, a formar la matriz \underline{H} y a diagonalizarla. Dado que las ϕ_1 son funciones propias de $\underline{I}^2(i)$ e $\underline{I}_z(i)$, los elementos de \underline{H} pueden expresarse directamente a partir de las propiedades del momento angular (3).

Además de la factorización de la Hamiltoniana en bloques por equivalencia magnética a la que hemos aludido anteriormente, cada bloque puede, a su vez, factorizarse en submatrices de acuerdo con los valores propios del spin total del sistema F_z ,

$$F_z = m_A + m_B + \dots + m_N = \sum_i^N m_i \quad \{6\}$$

en donde, m_A es el número cuántico magnético del grupo compuesto A ($m_A = I_A, I_A-1, \dots, -I_A$). En el caso del segundo bloque en que se factorizó la Hamiltoniana completa del ácido para-metil-benzoico, definido por $I_A = I_{A'} = I_B = I_{B'} = I_X = 1/2$, la matriz resultante es de orden 32, pudiéndose factorizar en submatrices de orden 1,5,10,10,5,1, según los valores correspondientes de $F_z = 5/2, 3/2, 1/2, -1/2, -3/2, -5/2$. En casos favorables, todavía es posible una mayor factorización de las submatrices resultantes. Las matrices seculares de sistemas que contienen grupos de núcleos débilmente acoplados ($J_{ii} \ll \delta_{ii}$) pueden tratarse por teoría de perturbaciones de segundo orden (aproximación X) (9). En estos casos, los números cuánticos magnéticos, m , de los grupos débilmente acoplados son buenos números cuánticos y el espectro de la parte fuertemente acoplada puede descomponerse en sub-espectros. En el caso del ácido para-metil-benzoico, los protones del grupo X (metilo) están muy débilmente acoplados con el resto de los protones del sistema. La parte AA'BB' del espectro puede considerarse como una superposición de dos subespectros (considerando sólo el segundo bloque), en los que los desplazamientos químicos de los nú-

cleos A, A' y B, B' fuesen

$$v_i^{\pm} = v_i + m_x J_{ix} = v_i \pm 1/2 J_{ix}$$

Cuando el sistema presenta alguna simetría todavía es posible una factorización adicional por especies de simetría (10). Para ello, basta construir un nuevo conjunto de funciones base, por combinación lineal de las funciones producto, que se transforme de acuerdo con la correspondiente especie de simetría. Después de efectuadas las factorizaciones de equivalencia magnética, y de la aproximación X (sub-espectros), mediante la factorización por especies de simetría, se consigue reducir el problema completo del análisis del ácido para-metil-benzoico, a la diagonalización de matrices de orden 4 y de orden 2.

Los elementos de \underline{H} , para un bloque j, \underline{H}_j , (caracterizado por unos valores dados de $I(i)$), y una submatriz k, \underline{H}_{jk} , (correspondiente a un valor dado de F_z) se forman como se describe a continuación (8). El elemento diagonal correspondiente a una fila l viene expresado por

$$H_{ll} = \sum_i^N v_i m_l(i) + \sum_{i < i'}^N m_l(i) m_l(i') J_{ii'} \quad \{7\}$$

en donde las $m_l(i)$ son los números cuánticos magnéticos de los núcleos del grupo i correspondientes a la función base ϕ_l . Por razones de claridad, se omiten los subíndices j y k correspondientes al bloque y a la submatriz en estudio.

Los elementos no diagonales vienen dados por

$$H_{ll'} = \frac{1}{2} J_{ii'} \{I(i)(I(i) + 1) - m_l(i)m_{l'}(i)\}^{1/2} \times \{I(i')(I(i') + 1) - m_l(i')m_{l'}(i')\}^{1/2} \quad \{8\}$$

siendo nulos si no se cumplen simultáneamente las siguientes condiciones: a) que i sea distinto de i' ; b) que los valores de m cambien en sólo dos grupos (i e i'), y c) que dichos cambios valgan la unidad en ambos casos y sean de signo contrario.

Las intensidades de las transiciones son nulas a no ser que ocurran entre niveles de energía de dos submatrices adyacentes, una vez ordenadas éstas por valores de F_z decrecientes, de acuerdo con la regla de selección $\Delta F_z = \pm 1$. Si l y l' se refieren ahora a estados de submatrices adyacentes k y $(k+1)$, respectivamente, las frecuencias de las transiciones permitidas están dadas por

$$\nu_{ll'} = \Lambda_l - \Lambda_{l'} \quad \{9\}$$

Las intensidades relativas de las transiciones entre las submatrices k y $(k+1)$ están dadas por

$$A_{ll'} = (\underline{S}^T \underline{T} \underline{S})_{ll'}^2 \quad \{10\}$$

siendo \underline{T} proporcional a \underline{I}_x , y sus elementos todos nulos, excepto cuando $m_l(i) - m_{l'}(i) = 1$ para uno y sólo un grupo i , en cuyo caso vale

$$T_{ll'} = \{I(i) + m_l(i)\}^{1/2} \{I(i) + m_{l'}(i)\}^{1/2} \quad \{11\}$$

La matriz \underline{T} es una matriz simétrica de dimensión $k + (k+1)$. Los elementos no nulos de \underline{T} aparecen en las filas, l , asociadas a la submatriz k y en las columnas, l' , correspondientes a la submatriz $(k+1)$, así como en sus elementos simétricos. Los elementos no nulos en la matriz \underline{A} están dispuestos análogamente a los de \underline{T} , y corresponden a las intensidades relativas de las líneas $\nu_{ll'}$.

Las intensidades verdaderas se obtienen multiplicando las relativas por el peso escalar ω_j de cada bloque, que viene dado por

$$\omega_j = \prod_i^N \omega_j(i) \quad \{12\}$$

donde

$$\omega_j(i) = \left| \frac{2(\max I_j(i))}{(\max I_j(i) - I_j(i))} \right| - \left| \frac{2(\max I_j(i))}{(\max I_j(i) - I_j(i) - 1)} \right| \quad \{13\}$$

Todo el cálculo hasta aquí descrito, es decir, factorización en bloques por equivalencia magnética, factorización de éstos en submatrices según el valor de F_z , formación de funciones base, cálculo de los elementos de la Hamiltoniana factorizada, diagonalización, y cálculo de frecuencias e intensidades de las transiciones entre niveles de energía de submatrices adyacentes, lo lleva a cabo numéricamente el programa NMRIT, para un conjunto dado de parámetros magnéticos de prueba, en la forma que se describe en I.4.

Para aquellos sistemas de spin, cuyos grupos constituyentes estén todos débilmente acoplados entre sí ($J_{ii'} \ll \ll \delta_{ii'}$, para cualesquiera i e i'), no es necesario acudir a los programas de cálculo para realizar el análisis. En efecto, en estos casos los espectros son analizables por una aproximación de primer orden, los términos no diagonales de la Hamiltoniana son despreciables, y los diagonales pueden considerarse como los valores propios del sistema. A cada grupo de protones equivalentes le corresponde un multiplete simétrico cuyo centro es el desplazamiento químico de los núcleos del grupo. Si el grupo, i , está acoplado con n protones de otro grupo, i' , por una constante de acoplamiento $J_{ii'}$, el multiplete está formado por $(n+1)$ líneas de intensidades pro

porcionales a los coeficientes del desarrollo del binomio $(r+1)^n$, y separados entre sí por una frecuencia $J_{ii'}$ (Hz). Un acoplamiento adicional con otro grupo de protones, i'' , $J_{ii''}$, se traduce en un desdoblamiento de las líneas primitivas, de magnitud $J_{ii''}$ (Hz) y cuya multiplicidad e intensidad depende, como anteriormente, del número de núcleos que formen el grupo i'' . En estos casos, mediante un simple examen de los desdoblamientos y por medida de los centros de los multipletes es posible extraer directamente del espectro los parámetros magnéticos que lo definen, desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento.

I.3 METODO ITERATIVO DE ANALISIS

En el capítulo anterior se ha descrito cómo calcular el espectro de RMN correspondiente a unos valores dados de los parámetros magnéticos. En la práctica, el problema es el inverso: determinar el conjunto (o conjuntos) de parámetros magnéticos consistente, dentro del error experimental, con un espectro dado. Este es el objetivo del análisis espectral.

De entre los métodos de análisis, los más eficientes son los iterativos. En los métodos iterativos se produce una secuencia de espectros calculados, partiendo de un conjunto de parámetros de prueba, cuyos valores son subsiguientemente ajustados, por sucesivas aproximaciones, hasta que finalmente el espectro calculado concuerda con el observado experimentalmente. El método iterativo de Swallen y Reilly (7), que ha sido el seleccionado por nosotros para su aplicación, se basa en el hecho, que se deduce de la teoría de perturbaciones, de que un vector propio aproximado conduce a una corrección de un orden mayor para su nivel de energía asociado. Los vectores propios aproximados, correspondientes a los parámetros de prueba, pueden utilizarse, junto con los niveles de energía experimentales, para calcular nuevos valores de los parámetros magnéticos que proporcionen unos niveles de energía más próximos a los experimentales que los correspondientes a los parámetros de prueba.

En el capítulo anterior, se ha visto que la matriz S de vectores propios diagonaliza la matriz Hamiltoniana H de los parámetros de prueba para dar la matriz diagonal de valores propios, Λ , por la transformación

$$\underline{S}^{-1} \underline{H} \underline{S} = \underline{\Lambda}$$

Utilizando dicha matriz en una transformación inversa sobre la matriz diagonal de niveles de energía experimentales $\underline{\Lambda}_{\text{obs}}$, se obtiene una matriz Hamiltoniana, \underline{H}^* , corregida

$$\underline{S} \underline{\Lambda}_{\text{obs}} \underline{S}^{-1} = \underline{H}^* \quad \{14\}$$

Los elementos diagonales de la matriz \underline{H} son funciones lineales de los parámetros magnéticos, escogiéndose sólo dichos elementos para plantear un sistema de ecuaciones lineales, que, una vez resuelto por mínimos cuadrados, proporciona unos valores mejorados para los parámetros magnéticos. Con los parámetros corregidos se repite el proceso hasta conseguir un ajuste óptimo entre los niveles de energía experimentales y los calculados.

Para un bloque dado \underline{H}_j , los nuevos términos diagonales vienen expresados por

$$H_{hh}^* = \sum_h S_{hh}^2 E_h \quad \{15\}$$

donde h y h' son índices de fila del bloque y los E_h son los niveles de energía experimentales. El sistema de ecuaciones lineales, que incluye a los parámetros magnéticos como incógnitas, es el siguiente

$$H_{hh}^* = \sum_i^N v_i m_h(i) + \sum_{i < i'}^N m_h(i) m_h(i') J_{ii'} \quad \{16\}$$

Este sistema está sobredeterminado y se resuelve por mínimos cuadrados. Para el bloque j , las ecuaciones {16} pueden escribirse en forma matricial

$$\underline{M}_j \underline{P}_j = \underline{H}_j^* \quad \{17\}$$

siendo \underline{M}_j la matriz de coeficientes y \underline{P}_j la de incógnitas, y cuya solución por mínimos cuadrados es

$$\underline{P}_j = (\underline{M}_j^T \underline{M}_j)^{-1} \underline{M}_j^T \underline{H}_j^* \quad \{18\}$$

Si se representa por \underline{R}_j la matriz de elementos $(s_{hh'}^2)_j$ y por \underline{E}_j el vector de los valores de las energías experimentales, se puede reescribir {15} en la forma

$$\underline{H}_j^* = \underline{R}_j \underline{E}_j \quad \{19\}$$

Si \underline{M} es la matriz compuesta de menores \underline{M}_j , \underline{R} la de menores \underline{R}_j y \underline{E} la de menores \underline{E}_j , combinando {18} y {19} se obtiene la solución para el sistema completo, es decir, para el conjunto de todos los bloques,

$$\underline{P} = (\underline{M}^T \underline{M})^{-1} \underline{M}^T \underline{R} \underline{E} = \underline{D} \underline{E} \quad \{20\}$$

cuya evaluación se simplifica por el hecho de ser $\underline{M}^T \underline{M}$ diagonal.

Si \underline{C}_E es la matriz varianza-covarianza de los niveles de energía experimentales y \underline{C}_P la de varianza-covarianza de los parámetros estimados, esta última viene dada por

$$\underline{C}_P = \underline{D} \underline{C}_E \underline{D}^T \quad \{21\}$$

y de ella se obtiene la matriz de correlación dividiendo cada fila y columna por la raíz cuadrada del elemento diagonal correspondiente.

Para el cálculo de los niveles de energías experimentales podemos escribir una ecuación para cada transición

asignada del tipo

$$E_m - E_n = \nu_{mn}^* \quad \{22\}$$

donde m y n son los índices de los niveles y ν_{mn}^* la frecuencia medida experimentalmente correspondiente a la transición $m \leftarrow n$.

Para cada bloque j , se puede escribir una relación de trazas

$$\sum_h E_h = 0 \quad \{23\}$$

que junto a las ecuaciones {22}, cuya forma general es,

$$\nu_{ll'}^* = E_l - E_{l'} \quad \{24\}$$

donde l y l' son índices de fila correspondientes, respectivamente, a las submatrices k y $(k+1)$, forman un sistema que puede resolverse por mínimos cuadrados de una manera sencilla (7), ya que su solución es idéntica a la del sistema de ecuaciones que se obtiene si, para cada nivel de energía, las ecuaciones {24} en que dicho nivel interviene se suman o restan de la correspondiente ecuación {23} según que la transición que representan llegue o parta del nivel considerado.

Las ecuaciones normales del sistema que resulta presentan la forma matricial

$$\underline{A} \underline{E} = \underline{B} \quad \{25\}$$

en donde \underline{A} es una matriz cuadrada. La solución del sistema es

$$\underline{E} = \underline{A}^{-1} \underline{B} \quad \{26\}$$

La matriz \underline{C}_E de varianza-covarianza de los niveles de energía se obtiene multiplicando \underline{A}^{-1} por la suma de los cuadrados de las diferencias entre las frecuencias experimentales y las calculadas a partir de los niveles de energía E_h , obtenidos de {26}, y dividiendo por los grados de libertad del sistema (número de frecuencias experimentales menos número de niveles de energía). Esta matriz se utiliza para calcular \underline{C}_p según {21}.

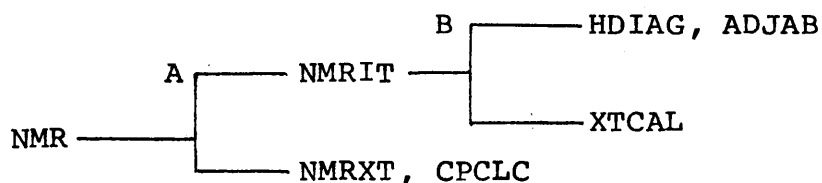
El programa NMREN calcula los niveles de energía experimentales y la matriz \underline{C}_E , a partir de las frecuencias de las líneas y de su asignación. El programa NMRIT, en su modalidad iterativa, evalúa con estos datos los parámetros magnéticos, sus errores y la matriz \underline{C}_p . El método operativo de estos programas se describe en el capítulo siguiente.

I.4 PROGRAMAS NMRIT Y NMREN

En el análisis de un espectro de RMN, los programas NMRIT y NMREN se utilizan en tres etapas. En la etapa uno se utiliza el NMRIT con cero iteraciones, (NMRIT (0)), que calcula, para un conjunto de valores de prueba de los parámetros magnéticos (entrada), los niveles de energía y el espectro de RMN del sistema e imprime las correspondientes tablas. La tabla del espectro calculado, que incluye sólo las líneas de intensidad apreciable, contiene, para cada línea espectral, los índices de los niveles superior e inferior que participan en la transición, la frecuencia calculada y la intensidad calculada. Opcionalmente puede obtenerse un diagrama gráfico de líneas de las zonas de interés del espectro calculado. Si se especifica adecuadamente en los datos de entrada, pueden calcularse series de espectros correspondientes a varios conjuntos de constantes de acoplamiento, siendo posible también, para cada conjunto, variar en intervalos dados los desplazamientos químicos de cualquier grupo de núcleos del sistema. De este modo, puede apreciarse cómo se traducen en el espectro las variaciones introducidas en los parámetros. Esta facilidad es de gran utilidad en la asignación espectral, si no se dispone de buenos valores para los parámetros de prueba. En la etapa dos, el programa NMREN calcula los niveles de energía experimentales, sus errores, y su matriz varianza-covarianza, a partir de las frecuencias observadas y de los índices de los niveles de energía de las transiciones asignadas. Imprime todos estos datos y resultados, perfora en fichas los niveles de energía y escribe en cinta la matriz varianza-covarianza (entrada del NMRIT). Si en el conjunto de transiciones asignadas no aparecen todos los niveles de energía, el programa NMREN prescinde de los niveles "perdidos" y ajusta los niveles que

intervienen en la asignación. En la etapa tres, se utiliza de nuevo el programa NMRIT con un número de iteraciones dado (NMRIT (NIT), $NIT > 0$), el cual, tomando como datos de entrada los valores de los parámetros de prueba, los niveles de energía experimentales (indicando si se trata o no de niveles "perdidos") y su matriz varianza-covarianza (salida del NMREN), calcula, mediante un proceso iterativo, los valores de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento que mejor reproducen los niveles de energía experimentales, sus errores, su matriz varianza-covarianza y su matriz correlación. Imprime todos estos datos, así como la tabla del espectro correspondiente a los parámetros ajustados, en forma análoga a como se describió en la etapa uno.

Los programas de Ferguson y Marquardt presentan una serie de ventajas sobre los de Swallen y Reilly, tales como: a) introducir la factorización por equivalencia magnética, con lo que se aumenta su capacidad y velocidad de cálculo, b) evaluar los errores y la matriz varianza-covarianza de los parámetros ajustados, y c) obtener una solución, aún cuando en el conjunto de transiciones asignadas, no aparezca alguno de los niveles de energía. El programa NMRIT ocupa 32.000 palabras de memoria y con él se pueden analizar sistemas de hasta seis grupos de spin $1/2$. La dimensión máxima de un bloque $((p + 1) (q + 1) \dots (n + 1))$, ha de ser menor o igual que 75. El programa NMRIT excede la memoria de la IBM 7090, por lo que ha sido necesario utilizar la característica de "overlay" del IBSYS para cargar el programa en memoria, según el esquema siguiente:



El programa NMR está siempre en memoria y su misión es cargar sucesivamente las ramas NMRIT y NMRXT. La rama cargada en memoria destruye a la que la ocupaba y a los valores de sus variables, excepto las almacenadas en la zona común blanca. Análogamente, cuando la rama NMRIT está en memoria puede cargar a HDIAG + ADJAB o a XTCAL.

En las Fig. 1a y 1b se representa un diagrama de la operación de estos programas. La rama NMRIT, Fig. 1a, después de una sección inicial de entrada y preparación de datos, forma la matriz \underline{I} , cuyas filas son todas las combinaciones posibles de los momentos angulares de grupo, I_A, I_B, \dots, I_N , dados por {1}. Cada fila de esta matriz, \underline{I}_j , da origen a un bloque \underline{H}_j de la matriz Hamiltoniana (factorización por equivalencia magnética). Los bloques se tratan secuencialmente. En la instrucción 15, se comparan los valores de JJ (contador de bloques) y de IROW (número de filas de \underline{I}) para comprobar si se han tratado todos los bloques. En caso afirmativo, el control se transfiere a la instrucción 525, donde se comparan KM (contador de iteraciones) y NIT (número de iteraciones) para determinar si se han llevado a cabo todas las iteraciones.

La operación para cada bloque se realiza como se describe a continuación. Primero se forma la matriz \underline{IM}_j a partir de la correspondiente fila \underline{I}_j de \underline{I} . Cada fila de \underline{IM}_j es una de las posibles combinaciones de números cuánticos magnéticos, m_A, m_B, \dots, m_N , correspondientes a los momentos angulares de grupo de \underline{I}_j y representa una función de la base. Los índices de fila se ordenan por valores decrecientes de su F_z , {6}. Las filas que presentan un mismo valor de F_z dan origen a una submatriz \underline{H}_{jk} (factorización por valores propios de F_z). Las filas de \underline{IM}_j pueden, en este momento, caracterizarse por tres subíndices, \underline{IM}_{jkl} , siendo j el del bloque, k el de la submatriz y l el de la fila de la submatriz. A continuación, se forman las submatrices \underline{H}_{jk} , cuyos elementos vienen dados por {7} y {8}, y se diagonalizan mediante la subrutina HDIAG, que

```

graph TD
    PRINCIO((PRINCIPIO)) --> DATOS
    subgraph DATOS [DATOS]
        N[N: número de grupos]
        N1["(p,q,...,n): número de núcleos de cada grupo"]
        NIT[NIT: número de iteraciones]
        vj["vj: desplazamientos químicos"]
        Jj["Jj: constantes de acoplamiento"]
        Eh["Eh: niveles de energía (si NIT > 0)"]
    end
    DATOS --> FORMACION
    subgraph FORMACION [FORMACION DE LA MATRIZ I: FACTORIZACION EN BLOQUES POR EQUIVALENCIA MAGNETICA]
        I["Cada fila Ij = (Ij^1, Ij^2, ..., Ij^N) define un bloque"]
        IA["Ij^k: momento angular del grupo A"]
        IROW["IROW: número de filas de I"]
        KM["KM: Índice de iteraciones"]
        JJ["JJ: Índice de bloques (j)"]
    end
    FORMACION --> KM0_JJ0[KM = 0 JJ = 0]
    KM0_JJ0 --> JJJJJJ{JJ < IROW?}
    JJJJJJ -- SI --> JJJJJJ1[JJ = JJ + 1]
    JJJJJJ1 --> FORMACION_Ij
    subgraph FORMACION_Ij [FORMACION DE LA MATRIZ Ij: FUNCIONES BASE]
        Ij["Cada fila Ij_k = (m_A^k, m_B^k, ..., m_N^k) es una función base"]
        mA["m_A^k: momento magnético de A"]
        k["k: Índice de submatriz (filas de igual Fz)"]
        l["l: Índice de fila de una submatriz"]
    end
    FORMACION_Ij --> FORMACION_Hj
    subgraph FORMACION_Hj [FORMACION Y DIAGONALIZACION DE Hj]
        Hj["Sj^-1 Hj Sj = Δj"]
        Hj1["Hj: bloque j de la Hamiltoniana"]
        Sj["Sj: matriz de vectores propios"]
        Δj["Δj: matriz de valores propios de la energía"]
        Hk["Opera por submatrices Hk"]
    end
    FORMACION_Hj --> HDIAG[HDIAG]
    HDIAG --> NIT0{NIT > 0?}
    NIT0 -- SI --> AJUSTE
    NIT0 -- NO --> IMPRESION
    subgraph IMPRESION [IMPRESION NIVELES DE ENERGIA]
        IMPRESION --> CALCULO_F
    end
    subgraph CALCULO_F [CALCULO DE FRECUENCIAS E INTENSIDADES DE LAS TRANSICIONES]
        F["Frecuencias: νij = A1 - A1'"]
        P["Peso de las transiciones: ωij"]
        I["Intensidades: Aij = ωij (Sj^T Tj Sj)^2"]
    end
    CALCULO_F --> XTALC[XTALC]
    subgraph AJUSTE [AJUSTE DE TRAZA]
        AJUSTE --> Ee["Σ Eh = 0"]
    end
    Ee --> KM_NIT{KM = NIT?}
    KM_NIT -- SI --> CALCULO_C
    KM_NIT -- NO --> IMPRESION
    subgraph CALCULO_C [CALCULO DE CORRECCIONES DE LOS PARAMETROS]
        C["Formación de Mj y Hj^T"]
        C1["Hj^T = Bj^T Ej = Mj^T Ej, Si KM=0 forma (Mj^T Mj)^-1 Mj^T"]
        C2["Si JJ = IROW calcula nuevos parámetros"]
        C3["Pj [(Mj^T Mj)^-1 Mj^T Bj] E = DE"]
    end
    CALCULO_C --> ADJAB[ADJAB]
    ADJAB --> NMRXT[NMRXT (pág. sig.)]
    NMRXT --> PRINCIO

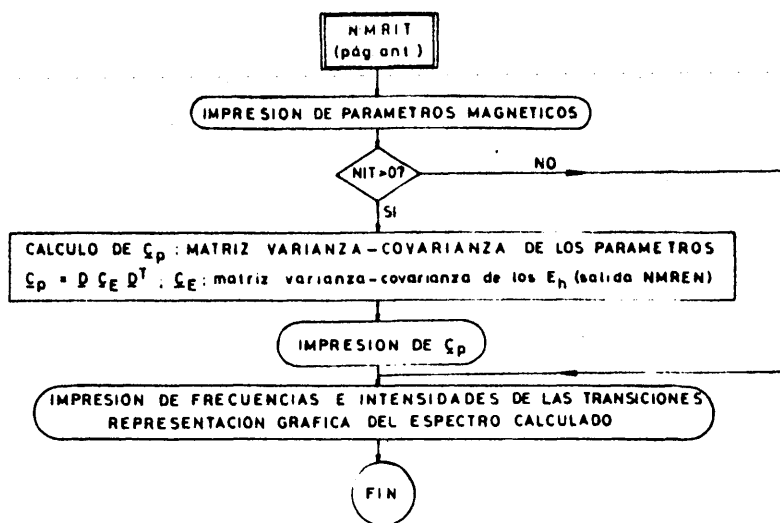
```

Fig. 1a

Organigrama de la rama NMRIT

PROGRAMAS NMRT Y NMREN (II)

NMRXT



NMREN

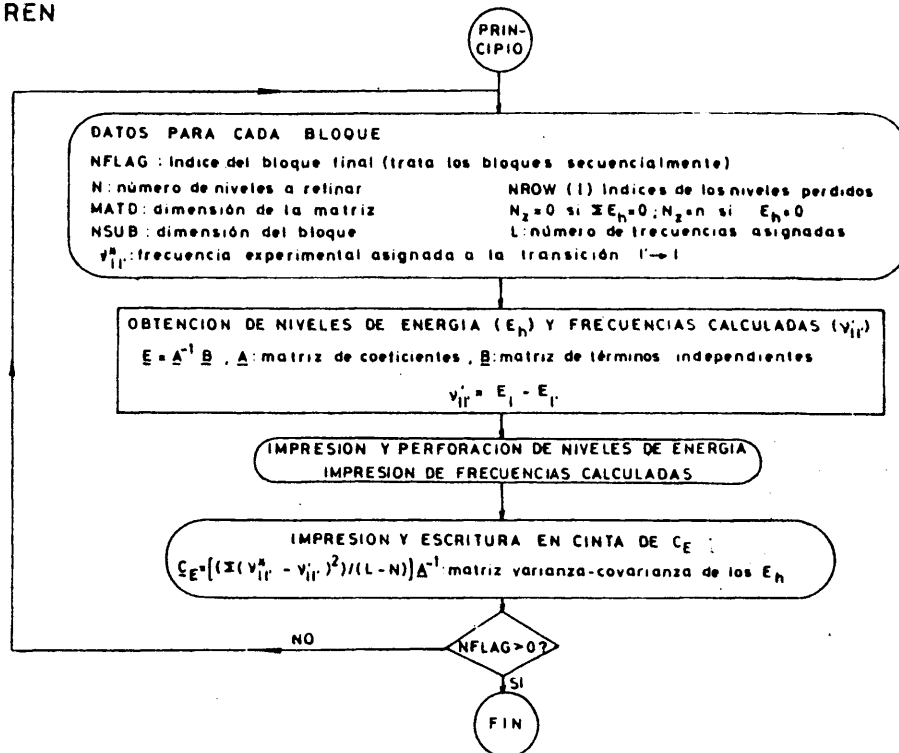


Fig. 1b

Organigrama de la rama NMRXT y del programa NMREN

diagonaliza una matriz simétrica por el método de Jacobi (11), obteniéndose los valores propios $\underline{\Lambda}_{jk}$ y vectores propios \underline{S}_{jk} , con los que se forman $\underline{\Lambda}_j$ y \underline{S}_j . Al finalizar el bloque, se consulta si el cálculo es iterativo. En caso negativo ($NIT = 0$), se imprimen los niveles de energía y se calcula el espectro correspondiente al bloque considerado. Esta última operación la ejecuta la subrutina XTICAL, evaluando las frecuencias de las transiciones permitidas, $\nu_{11}, \{9\}$, el peso de las transiciones $\omega_j, \{12\}$, y las intensidades pesadas $\omega_j A_{11}, \{11\}$. Para el cálculo de $A_{11}, \{11\}$, ha tenido que formar previamente \underline{T}_j , y calcular $(\underline{S}_j \underline{T}_j)$ y $(\underline{S}_j^T \underline{T}_j \underline{S}_j)$ por submatrices adyacentes. Los índices de transiciones y las frecuencias e intensidades que les corresponden se escriben en cinta magnética para ser leídos posteriormente por la rama NMRXT. El control vuelve a la instrucción 15, y el proceso anterior se repite hasta concluir con el último bloque.

Si al finalizar la diagonalización del bloque \underline{H}_j , encuentra que el cálculo es iterativo ($NIT > 0$), ajusta la traza si hay niveles perdidos, conservando para éstos los valores calculados y sumando a los experimentales una misma cantidad, tal que $\sum E_h = 0$. Si las iteraciones han concluido ($KM = NIT$) se imprimen los niveles de energía y se calcula el espectro correspondiente a los parámetros del último ciclo, tal como se indicó para cuando $NIT = 0$. En otro caso, procede a calcular valores mejorados de los parámetros magnéticos, mediante la subrutina ADJAB. El flujo de control pasa por esta sección una vez por bloque para cada ciclo iterativo. La subrutina ADJAB comienza calculando para cada bloque valores mejorados, $\underline{H}^*_j, \{15\}$, de los elementos diagonales de \underline{H}_j . En la primera iteración forma \underline{M}_j y calcula $\underline{M}_j^T \underline{M}_j$. Estos menores quedan ordenados adecuadamente formando las matrices \underline{RE} (en cada ciclo iterativo) y $\underline{M}^T, \underline{M}^T \underline{M}, (\underline{M}^T \underline{M})^{-1} \underline{M}^T$ (en el primer ciclo) al computar el último bloque. En el último ciclo calcula la matriz \underline{D} , que escribe en cinta, y que será leída posteriormen

te por la rama NMRXT. En cada ciclo, al finalizar con el último bloque, se obtienen, según {20}, nuevos valores para los parámetros magnéticos. El control se transfiere a la instrucción 525 para consultar si se han concluido las iteraciones. Si éstas se han de continuar, los nuevos valores de los parámetros magnéticos sustituyen a los del ciclo anterior y se comienza una nueva iteración.

Una vez calculado el espectro, ya sea con los parámetros iniciales ($NIT = 0$) o con los parámetros ajustados ($NIT > 0$), el control pasa a la rama NMRXT, fig. 1b, que comienza imprimiendo los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento. En la modalidad no iterativa ($NIT=0$), se pasa a leer, de la cinta escrita por XTCAL, los índices de los niveles de las transiciones y las correspondientes frecuencias e intensidades, y a imprimir la tabla del espectro, que incluye dichos datos ordenados por frecuencias crecientes, con lo que termina el cálculo. En la modalidad iterativa ($NIT > 0$), antes de realizar estas operaciones, la subrutina CPCAL lee de cinta magnética las matrices \underline{D} (escrita por ADJAB) y \underline{C}_E (escrita por el NMREN) y calcula \underline{C}_p según {21}. Imprime los errores de los parámetros y sus matrices de varianza-covarianza y de correlación. A continuación, opera del mismo modo que en la modalidad no iterativa, sólo que en la tabla del espectro incluye también las frecuencias observadas y las diferencias entre éstas y las experimentales. Si se especifica convenientemente, se representa gráficamente el diagrama del espectro.

El programa NMREN, Fig. 1b, trata los bloques secuencialmente ordenando los resultados para que sirvan de entrada al NMRIT iterativo. Tras la primera sección de entrada de datos, forma la matriz \underline{A} de coeficientes de la solución media (que es distinta según se haga nula la traza, $\sum E_h = 0$, o un nivel escogido arbitrariamente, $E_h = 0$) y el vector \underline{B} de tér

minos independientes. A continuación, invierte la matriz \underline{A} mediante la subrutina CHOLT (que invierte una matriz cuadrada según el método de Cholentsky (12)) y calcula los niveles de energía, E_h , según (26) y sus errores, las frecuencias calculadas, ν'_{11} , y los residuos ($\nu^*_{11} - \nu'_{11}$). Imprime los niveles de energía y sus errores, y una tabla donde se incluyen las transiciones, con los índices de sus niveles, las frecuencias experimentales, las calculadas y los residuos. A continuación, calcula la matriz varianza-covarianza de los niveles de energía, multiplicando \underline{A}^{-1} por la suma de los cuadrados de los residuos y dividiendo por los grados de libertad del sistema (número de transiciones menos número de niveles de energía). Se imprime \underline{C}_E y se escribe en cinta para ser leída posteriormente por el NMRIT iterativo. Con ello, concluyen los cálculos correspondientes a un bloque y el control vuelve a la sección de entrada de datos para leer los del bloque siguiente, a no ser que encuentre una señal indicativa de que el bloque computado es el último, en cuyo caso termina el cálculo.

I.5 ASIGNACION ESPECTRAL

El procedimiento de cálculo iterativo de los parámetros magnéticos, descrito en anteriores capítulos, necesita los valores experimentales de los niveles de energía, que se utilizan como base de la iteración. Para determinar los valores de los niveles de energía es preciso llevar a cabo una asignación de las frecuencias de las líneas experimentales a transiciones entre niveles de energía, que es la etapa fundamental y, por lo general, la más difícil del análisis espectral. El procedimiento ideal para llevar a cabo una buena asignación consiste en comparar el espectro experimental con un espectro calculado para unos valores de prueba de los parámetros magnéticos, que sean suficientemente aproximados a los verdaderos, y establecer una correspondencia entre las líneas de ambos espectros, que permita asignar a las experimentales los índices de los niveles de sus homólogas calculadas. Es evidente que la asignación espectral resultará tanto más sencilla cuanto más acertada sea la elección de los parámetros de prueba.

La asignación espectral, que ha de ser lo más completa posible en el sentido de que ha de pretender incluir a todas las líneas que aparecen en el espectro, queda resumida en la construcción del diagrama correcto de niveles de energía, tal como el que aparece en la parte superior de la Fig.2, correspondiente al sistema aislado de los cuatro protones aromáticos del ácido orto-metil-benzoico. El número total de niveles de energía, su distribución por pisos, correspondientes al valor de F_z , y las reglas de selección son conocidos para un sistema dado de spines (capítulo I.2). Las transiciones

asignadas deben cumplir, dentro del error experimental, con las reglas de suma de frecuencias, que pueden deducirse de la estructura del diagrama y que obedecen al hecho de que la suma de las frecuencias que unen dos niveles de energía dados ha de ser la misma, independientemente del camino que se siga para ir de uno a otro. Estas reglas de la suma se traducen en el espectro en la aparición de parejas de líneas igualmente espaciadas, tales como, por ejemplo, las líneas 10 y 11 y las 1 y 2 de la Fig. 2, que corresponden a transiciones que unen a los niveles 1 y 11 por dos caminos diferentes. La construcción del diagrama de niveles de energía es de gran utilidad para verificar la asignación y para extender una asignación parcial a otra más completa.

Dada la importancia de una óptima elección de los parámetros de prueba, para su selección ha de utilizarse convergentemente toda la información que sea posible deducir del espectro, junto con la procedente de moléculas análogas, cuyos parámetros magnéticos sean conocidos. En este último aspecto, resulta muy útil el hecho de que en RMN las correlaciones parámetros-estructura sean, desde un punto de vista empírico, razonablemente previsibles, por lo que, con frecuencia, se pueden obtener para una estructura molecular dada unos valores de los parámetros magnéticos, cuyos intervalos de variación no son excesivamente grandes. Concretamente, para la mayoría de los protones de un sistema dado, es posible determinar la posición relativa de sus desplazamientos químicos, que permite realizar de entrada una asignación global de grupos de líneas a protones concretos. Así, por ejemplo, en la Fig. 2, el grupo de líneas entre 800 y 815 Hz, es directamente asignable al protón en orto al grupo carboxilo, debido al conocimiento empírico del gran efecto desapantallante que ejerce este grupo sobre dicho protón. El protón H-B (en posición para respecto al carboxilo) debe ser el que aparezca después a campos más bajos, y resulta reconocible por sus rasgos

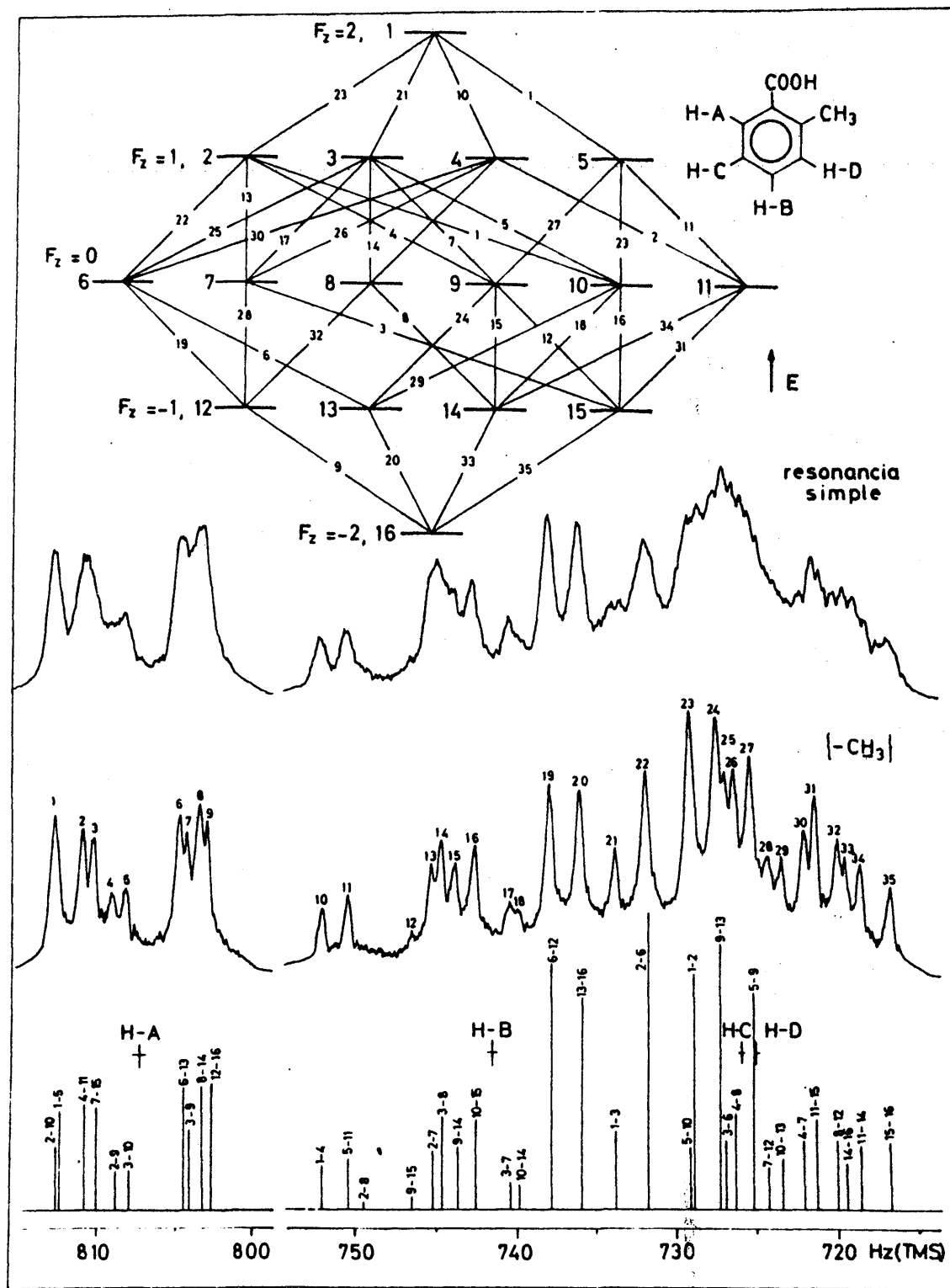


Fig. 2

Acido *orto*-Metil-benzoico, protones aromáticos. Espectros de simple y doble resonancia. Diagrama de niveles de energía y espectro calculado para el sistema ABCD.

de desdoblamiento de primer orden. No es posible, sin embargo, determinar el desplazamiento químico relativo de los protones H-C y H-D. La detección de espaciados repetidos en grupos de líneas correspondientes a núcleos distintos es de gran utilidad para verificar la asignación global, pues indica la existencia de un acoplamiento mutuo, cuya magnitud puede, además, estimarse (en espectros de primer orden corresponde estrictamente a la del espaciado). Una vez asignados los distintos grupos de líneas a núcleos concretos, la consideración conjunta de valores conocidos de las constantes de acoplamiento en moléculas análogas y el examen de los desdoblamientos del grupo, identificables a rasgos de primer orden, permite, en la mayor parte de los casos, obtener unos valores de prueba razonables para estos parámetros. Cuando dos o más grupos de núcleos están fuertemente acoplados, es necesario estudiar la variación de las líneas del multiplete con el desplazamiento químico relativo entre dichos grupos, caso general que incluye la transformación de un espectro complejo en otro de primer orden, al aumentar arbitrariamente los desplazamientos químicos relativos. En el capítulo I.4, al describir el programa NMRIT, en su modalidad no iterativa, se aludió a esta facilidad introducida en el programa por la que pueden generarse espectros diferentes unos de otros en el desplazamiento químico relativo entre dos o más grupos de núcleos.

Una de las armas más poderosas para la extracción de parámetros de prueba es la doble resonancia, en su modalidad de desacoplamiento de spines (capítulo I.6) por la que, en casos favorables, pueden eliminarse los acoplamientos debidos a un grupo de núcleos equivalentes, con el resultado global de reducir el problema general a la resolución de varios problemas más sencillos. El sistema completo de spines, en el ácido orto-metil-benzoico, consta de siete spines, pero por irradiación en el metilo (Fig. 2) puede estudiarse separadamente el sistema compuesto por los cuatro protones aromáticos, al ser eliminados los acoplamientos a larga distan-

cia entre estos protones y los del grupo metilo.

La elección de un conjunto de parámetros de prueba incluye también la determinación del signo de las constantes de acoplamiento. Dado que éstas intervienen con su signo en los términos diagonales de la Hamiltoniana y los niveles, dentro de cada piso, se ordenan y numeran por valores decrecientes de su energía, un cambio de signo en alguna constante de acoplamiento da lugar a una nueva ordenación de los niveles y a una asignación diferente, a la que corresponde un nuevo diagrama de niveles de energía (Fig. 3b). Si el espectro es de primer orden, su estructura es independiente del signo de las constantes de acoplamiento. Si el espectro es complejo, un cambio de signo puede introducir variaciones notorias en las intensidades y afectar, en menor grado, a la posición de las líneas. Estas variaciones pueden aprovecharse para obtener información acerca del signo relativo de las constantes de acoplamiento. Para ello, es preciso obtener previamente espectros calculados con distintos conjuntos de constantes, correspondientes a las distintas combinaciones de signos posibles. En casos favorables, pueden eliminarse de entrada aquellos conjuntos cuyos rasgos hagan previsibles un ajuste poco satisfactorio. Cuando esta eliminación no es factible, es preciso continuar el proceso iterativo para todos los conjuntos, y seleccionar aquél que proporcione un ajuste óptimo de frecuencias e intensidades. Un método sencillo y elegante de obtener experimentalmente los signos relativos de las constantes de acoplamiento es el denominado desacoplamiento selectivo, que se describirá en el capítulo I.6.

La asignación espectral y su traducción y resumen en un diagrama de niveles de energía no suele ser un proceso directo, sino más bien cíclico, es decir, un proceso repetitivo en el que, paso a paso, vayan incorporándose las piezas de información disponibles, junto con las procedentes de un

examen de las conclusiones obtenidas en una aproximación anterior. En este sentido, es útil la facilidad existente en los programas de cálculo (capítulo I.4) por la que puede seguirse adelante en el proceso de análisis, aún sin contar con una asignación completa (niveles perdidos), con el objetivo de obtener unos parámetros de prueba más refinados, que permitan completarla.

I.6 DOBLE RESONANCIA

Por su utilidad práctica, los métodos de doble resonancia merecen una especial atención, pues constituyen un método muy poderoso de obtener información adicional para la interpretación del espectro de resonancia simple. En un experimento de doble resonancia, se introduce una segunda fuente, de irradiación, H_2 , mientras que la fuente normal, de observación, H_1 , se utiliza para la detección del espectro modificado por la introducción de la segunda fuente. En la modalidad de barrido de frecuencia, el campo H_0 se mantiene constante, H_2 se mantiene también a una frecuencia fija en una posición elegida del espectro y H_1 se varía linealmente con el tiempo para ir barriendo la zona del espectro que se desea observar. En la modalidad de barrido de campo, las frecuencias de irradiación, H_2 , y de observación, H_1 , se mantienen constantes, y se barre el campo principal, H_0 . Ambas fuentes actúan pues a frecuencia de resonancia variable según va registrándose el espectro, manteniéndose constante la diferencia de frecuencia entre ellas.

Los efectos producidos por la introducción de la segunda fuente dependen de su frecuencia e intensidad. El problema completo (13) requiere la solución de la Hamiltoniana en presencia del campo magnético principal H_0 (eje z) y de dos campos oscilatorios con componentes rotatorias H_2 y H_1 (en el plano xy), siendo ambas mucho menores que H_0 . La ecuación de Schrodinger se escribe en un sistema que gira con frecuencia ω_2 , alrededor del eje z , de forma que la perturbación causada por H_2 se transforma en una perturbación estática. Un espectro de doble resonancia puede considerarse compuesto, pues, de transiciones entre estados esta

cionarios dentro del sistema que gira. El campo de radiofrecuencias de observación, H_1 , representa, como en el caso normal, una perturbación dependiente del tiempo, y las probabilidades de transición debidas a este campo son calculables a partir de teoría de perturbaciones de primer orden.

En general, los espectros de doble resonancia son más complejos y difíciles de interpretar que los de simple resonancia. Existen casos, sin embargo, en los que se obtienen simplificaciones globales, concretamente, coalescencias de líneas que simplifican el espectro original y que son de gran ayuda en la asignación espectral, así como en el problema de la determinación de signos relativos de constantes de acoplamiento.

En sistemas de spin débilmente acoplados, y cuando la intensidad, $(\gamma H_2/2\pi)$, de la segunda fuente es grande comparada con los acoplamientos del grupo de núcleos irradiado se produce una coalescencia de líneas en los múltiples de otros núcleos, por desaparición de los desdoblamientos debidos a acoplamientos con el grupo de núcleos irradiados. En el caso simple de un sistema AX (Fig. 3a), compuesto por dos núcleos de spin $1/2$, al irradiar con la segunda fuente en ν_A con una intensidad $(\gamma H_2/2\pi) \gg J_{AX}$ se produce una mezcla de los cuatro niveles correspondientes a las líneas afectadas con el resultado de que las dos líneas X1 y X2 coalescen a una sola situada a una frecuencia ν_X . El fenómeno de desacoplamiento de spines puede entenderse en términos de diferentes modelos. El más ilustrativo es aquel en el que se considera que el campo H_2 produce rápidas oscilaciones del spin irradiado entre sus dos estados de spin ($m = \pm 1/2$). Cuando $(\gamma H_2/2\pi)$ es mucho más grande que la frecuencia, J , relativa a la constante de interacción spin-spin, esta interacción se promedia a cero.

Para sistemas de spin más complejos, y siempre que

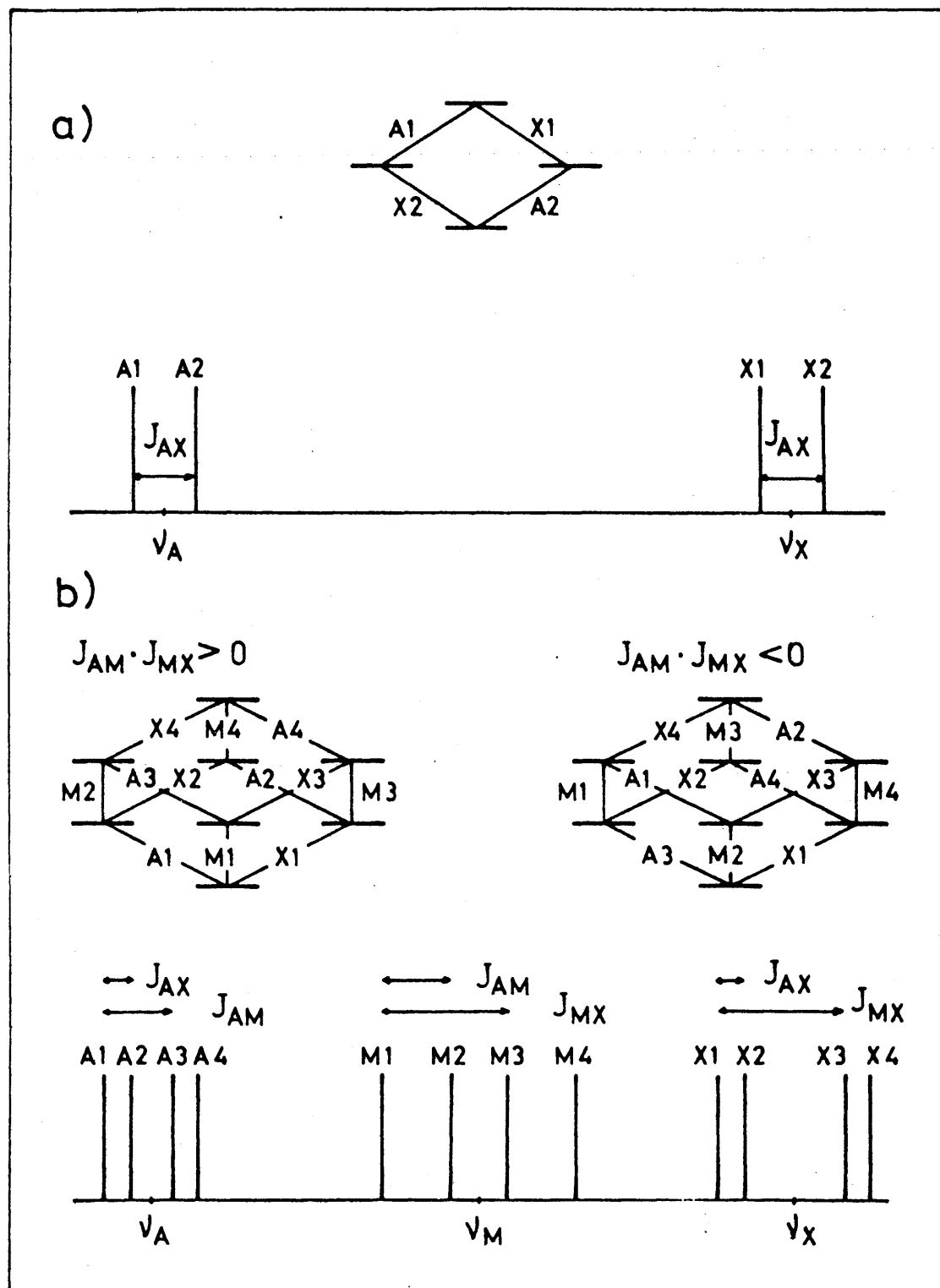


Fig.3

a) Espectro y diagrama de niveles de energía para un sistema AX. b) Espectro de un sistema AMX y diagramas de niveles para dos conjuntos de signos de las constantes de acoplamiento.

se cumplan las condiciones de acoplamiento débil, este fenómeno es generalizable a todas las parejas de dobletes que correspondan a una disposición de sus cuatro niveles de energía, análoga a la de la Fig. 3a, dentro del diagrama general del sistema.

El diagrama completo de niveles de energía del sistema puede en estos casos desglosarse en sistemas de cuatro niveles (análogos a los de la Fig. 3a) que pueden considerarse ser pertenecientes a moléculas con los mismos estados de spin para todos los núcleos, con excepción de dos de ellos, que son, precisamente, aquellos en cuyos multipletes se observan las parejas de dobletes, y cuyo acoplamiento viene dado por la separación entre las líneas del doblete. Correspondientemente, el espectro puede considerarse como una superposición de los subespectros debidos a estos isómeros de spin. En la modalidad de desacoplamiento de spin se irradian simultáneamente todos los dobletes que forman el multiplete de un núcleo o grupo de núcleos, produciéndose coalescencias en sus parejas correspondientes, situadas en los multipletes de los demás núcleos acoplados con el irradiado.

El espectro debido a un sistema de spines, que incluya un grupo de núcleos magnéticamente equivalentes, A_n , puede considerarse como una superposición de subespectros correspondientes a los distintos isómeros de spin caracterizados por el valor del momento angular total, I_A , del grupo. Para aquellas moléculas en las que $I_A = 1/2$, es posible extraer del diagrama de niveles de energía del bloque correspondiente, conjuntos de cuatro niveles de disposición análoga a los de la Fig. 3a. Para las moléculas con $I_A > 1/2$, el diagrama elemental correspondiente al sistema $AX(I_A > 1/2)$ comprende más de cuatro niveles de energía, pero, en cualquier caso, por irradiación de los núcleos A, con una intensidad suficiente, se produce un efecto simultáneo en todos

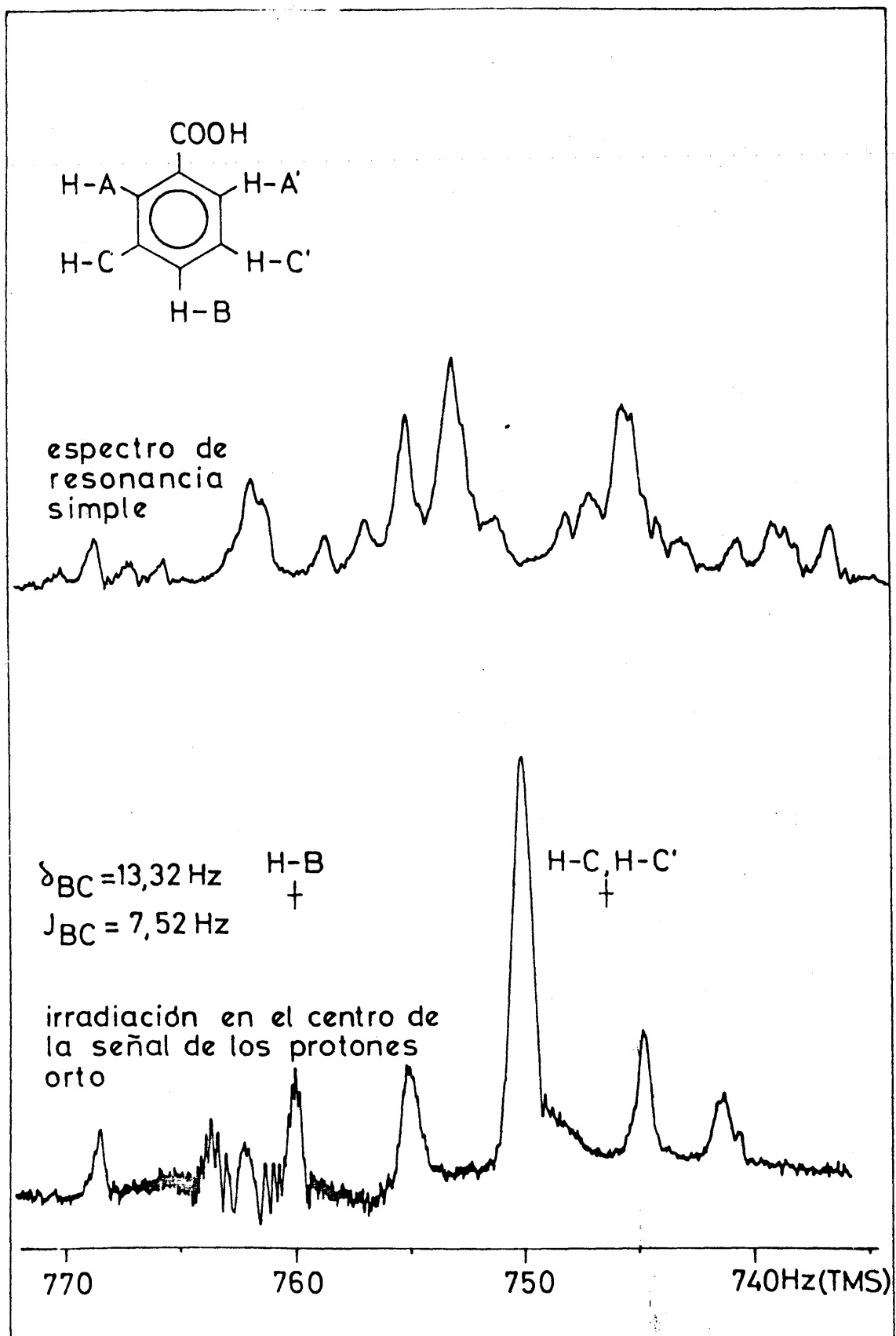


Fig.4:Acido benzoico. Espectros de los protones BCC'.

los sistemas parciales con el resultado de que todos los desdoblamientos debidos a acoplamientos con los núcleos irradiados desaparecen produciéndose una coalescencia a una sola línea.

La posibilidad de desacoplamiento de spines es sumamente útil en las etapas previas del análisis, concretamente, en la elección de parámetros de prueba, pues permite eliminar la complejidad proveniente del acoplamiento con otro núcleo o grupos de núcleos. En la Fig. 4 se compara el espectro normal de los protones meta y para del ácido benzoico con el obtenido irradiando con una segunda fuente en el centro de la resonancia de los protones orto. Al eliminar los acoplamientos con estos últimos protones, el sistema original queda reducido a un sistema AB_2 de donde resulta relativamente sencillo extraer los parámetros magnéticos correspondientes a estos núcleos.

En la modalidad de doble resonancia selectiva, que resulta ser de gran utilidad en la determinación de signos relativos de constantes de acoplamiento, se pretende la irradiación y consecuente coalescencia de una sola de las parejas de dobletes que componen el espectro. En un sistema AMX débilmente acoplado, compuesto de núcleos de spin $1/2$, cuyo espectro sea como el de la Fig. 3b, en donde cada núcleo sufre los desdoblamientos debidos a acoplamientos con los otros dos protones, es posible llevar a cabo dos asignaciones distintas (capítulo I.5), a las que corresponden dos diagramas de niveles de energía distintos, según sean los signos relativos de, por ejemplo, las constantes J_{AM} y J_{MX} . Estos dos diagramas aparecen en la parte superior de la Fig. 3b. Si se irradia en el centro de las líneas A1 y A2 con una intensidad mayor que J_{AX} y menor que J_{AM} , se producirá una coalescencia de las líneas conectadas con A1 y A2 en el diagrama válido de niveles de energía. Experimentalmente, si la coalescencia se produce entre X1 y X2, el diagrama válido es el de la izquierda y, por tanto, J_{AM} y J_{MX} tienen el mismo signo. Si estas constantes hubieran tenido signo distinto, la coalescencia se hubiera producido entre las

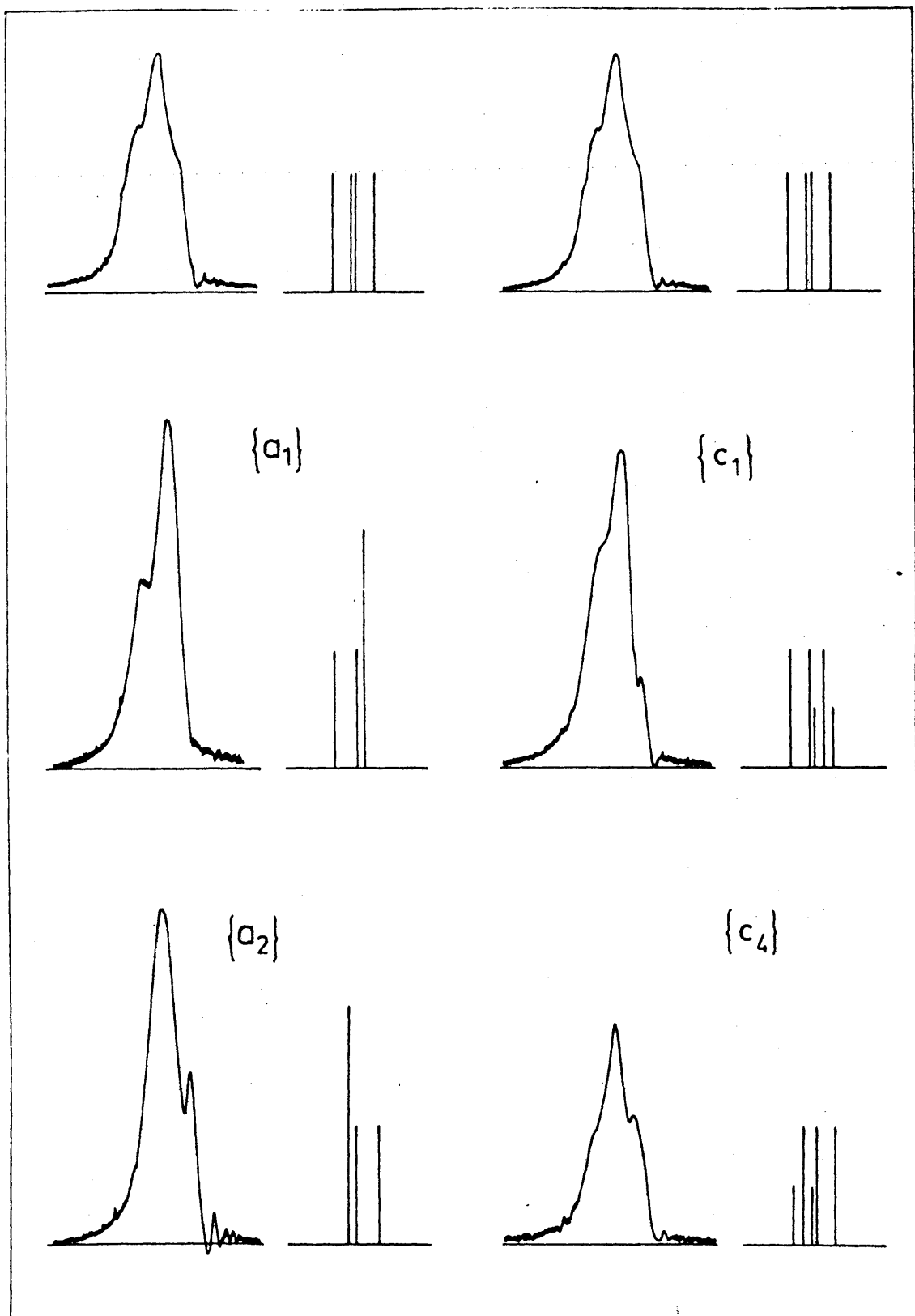


Fig. 5: trans-1-Metoxi-1,3-butadieno. Determinación, por doble resonancia, de los signos de los acoplamientos de los protones -OCH₃ con H-A(H-1) y H-C(H-2).

líneas X3 y X4. La relación que tienen entre sí las líneas irradiadas, las que sufren coalescencia, y sus cuatro niveles de energía, dentro del diagrama general es enteramente similar a la descrita para un sistema aislado AX. La parte A y la parte X del sistema AMX del espectro de la Fig. 3b pueden considerarse como una superposición de dos subespectros debidos a moléculas con un estado dado del spin M ($m_M = + 1/2$ ó $m_M = - 1/2$). A estos subespectros corresponden desplazamientos químicos virtuales de

$$\nu_A^{\pm} = \nu_A \pm 1/2 J_{AM}$$

$$\nu_X^{\pm} = \nu_X \pm 1/2 J_{MX}$$

Al irradiar el doblete a bajo campo de A (líneas A1 y A2) y obtener coalescencia en X1 y X2, se deduce que las cuatro líneas pertenecen a un subespectro dado (el correspondiente a $m_M = + 1/2$ si suponemos $J_{AM} > 0$, por ejemplo) y que J_{AM} y J_{MX} tienen el mismo signo por tenerlo también la diferencia entre los desplazamientos químicos virtuales y los verdaderos de A y X. Si, por el contrario, se hubiera obtenido coalescencia en X3 y X4, las líneas componentes de un mismo subespectro hubieran sido A1, A2, X3 y X4, con lo que las diferencias entre los desplazamientos químicos virtuales y verdaderos de A y X hubieran sido de distinto signo, lo que es equivalente a que J_{AM} y J_{MX} sean también de signo contrario. Es interesante destacar que la determinación del signo relativo de J_{AM} y J_{MX} podría confirmarse por una serie de experimentos análogos e independientes. Por ejemplo, podría irradiarse en X1 X2 y observar dónde se produce la coalescencia en el multiplete correspondiente al núcleo A, o irradiar en A3 A4 y observar en X, etc.

En la Fig. 5 se muestra la señal correspondiente al grupo $-OCH_3$ del trans-1-metoxi-1,3-butadieno en el espec

tro de resonancia simple y en doble resonancia, con la segunda fuente situada en $\{a_1\}$ y en $\{a_2\}$ sucesivamente. Al irradiar en $\{a_1\}$ (multiplete a bajo campo del protón A) se destruye J_{AX} y se produce una coalescencia en la parte de alto campo del multiplete correspondiente a los protones X, con lo que puede deducirse que J_{CX} y J_{AC} tienen signo distinto. Al irradiar en $\{a_2\}$ (multiplete a alto campo) se produce una coalescencia en la parte de bajo campo del multiplete X, confirmando que el signo de J_{CX} y J_{AC} es distinto (II.3.B).

De lo anteriormente descrito puede generalizarse que, una vez establecido un esquema de desdoblamiento, tal como los que aparecen en la Fig. 8 para los protones del cis-metoxi-butadieno, y seleccionados el protón A, donde se va a irradiar, y el protón X, donde se va a observar, del acoplamiento que se destruye, J_{AX} , no es posible extraer ninguna información. Es posible, sin embargo, obtener los signos relativos de J_{AM} , J_{AN} ... etc., frente a J_{XM} , J_{XN} ... etc., respectivamente, comparando si la irradiación y la coalescencia se producen hacia el mismo lado (signos iguales) o hacia distinto lado (signos distintos) en los desdoblamientos producidos en A y en X por los acoplamientos J_{AM} y J_{XM} , J_{AN} y J_{XN} ,..., etc.

I.7 DESCOMPOSICION ESPECTRAL: PROGRAMA NMROV

El espectro de RMN de una sustancia está formado por tantas líneas espectrales como transiciones entre los niveles de energía permiten las reglas de selección. Cada línea espectral queda definida por tres parámetros: su posición, ν_j , su área, A_j , y su anchura media, $\Delta\nu_j$. La forma de la línea (14) depende de los dos últimos parámetros y de la velocidad de barrido. La anchura media de las líneas de un espectro, para núcleos que no presenten efectos dependientes del tiempo, suele ser la misma y estar fijada por la resolución del espectrómetro. Si las líneas tienen la misma anchura media, sus ordenadas, para cada punto, guardan la misma relación que sus áreas. Para velocidades de barrido lentas, la línea de RMN es simétrica y corresponde a una función lorenciana. Al aumentar la velocidad de barrido, la línea pierde la simetría, haciéndose la caída más aguda después del máximo, apareciendo, a velocidades aún mayores, un batido que decae exponencialmente (véase, por ejemplo, la forma de la línea standard en la Fig. 7). En estos casos, el máximo está desplazado respecto a la frecuencia de resonancia de la línea.

La descomposición espectral es la primera etapa del análisis y consiste en determinar las líneas que componen el espectro y sus parámetros. De entre todos los parámetros, sólo las frecuencias intervienen en los cálculos del análisis y deben ser determinados con la máxima exactitud posible. Las intensidades se utilizan de manera cualitativa para realizar la asignación espectral y comprobar el grado de ajuste entre los espectros calculado y observado. Ello es debido, principalmente, a dos razones: la dificultad de

su medida y el no ser tan exactamente analizables en términos de {2} como lo son las frecuencias. Las anchuras no aparecen en {2} y suelen estar determinadas por la resolución del espectrómetro.

Si las líneas están suficientemente separadas, se suele tomar como posición la abscisa del máximo y como intensidad la ordenada, que es proporcional al área si la anchura media es la misma para todas las líneas. En las zonas en que aparecen líneas no resueltas, un investigador experimentado puede hacer una estimación del número de líneas, de su posición y de su intensidad, examinando la apariencia del contorno de la curva y de sus rasgos más sobresalientes: máximos, hombros, inflexiones, anchuras, etc. Cuando la relación señal/ruido es pequeña, se hace difícil, incluso, la determinación de estos rasgos. La posibilidad de registrar el espectro en los dos sentidos (campo creciente y decreciente) y a distintas velocidades permite obtener contornos distintos, correspondientes, en el primer caso, a modos diferentes de superposición de líneas y, en el segundo, a superposición de líneas de distinta forma. Ello permite comprobar las descomposiciones hechas por inspección, que han de concordar para todos los contornos obtenidos con distintas condiciones instrumentales. Este procedimiento es altamente subjetivo, poco exacto y, en muchos casos, impracticable, aparte de estar sujeto a errores, tales como asignar líneas a batidos o evaluar equivocadamente las intensidades de líneas débiles próximas a otras intensas.

Las razones expuestas nos obligaron a confeccionar el programa NMROV para analizar contornos de curvas de RMN y determinar los parámetros de las líneas componentes. El programa utiliza como datos los valores iniciales de los parámetros ajustables, una línea standard que define la forma de la línea y el contorno experimental que se pretende descomponer, dados los últimos como sendas tablas numéricas de fre-

cuencias y ordenadas. Mediante un proceso iterativo, en el que se supone que todas las líneas tienen una misma anchura y en el que cada línea puede tratarse como un multiplete, se corrigen los parámetros hasta que el espectro calculado y el experimental concuerdan satisfactoriamente. Se imprimen los parámetros iniciales, algunos datos de control del proceso iterativo, los parámetros finales y una tabla con las frecuencias y ordenadas observadas, las ordenadas calculadas y sus diferencias. Opcionalmente, puede obtenerse una gráfica del espectro calculado. Si se especifica adecuadamente en los datos de entrada, pueden imponerse condiciones a los parámetros, tales como que las constantes de acoplamiento de líneas tratadas como multipletes sean constantes o ajustables, o que se mantenga durante el ajuste la relación de intensidades de los parámetros iniciales para determinados grupos de líneas, o, en general, las condiciones que se deseen imponer sobre el ajuste.

A continuación, se describe el fundamento físico-matemático del método iterativo del programa NMROV. La forma de la línea standard se representa por $f(\Delta\omega)$, siendo su altura máxima $A = f(0)$. La posición y altura de la línea j , en la iteración m , se representan, respectivamente, por ν_j^m y A_j^m . El vector \underline{X}_m es el vector de parámetros ajustables, $\underline{\Delta X}$ el vector de correcciones y \underline{X}_{m+1} el vector de parámetros corregidos. La ordenada calculada Y_i^m en el punto de abscisa ν_i con los valores ajustables de los parámetros es

$$Y_i^m = \sum_{j=1}^n (A_j^m/A) f(\nu_i - \nu_j^m) = Y(\underline{X}_m) \quad \{27\}$$

donde la suma se extiende a las n líneas que componen el contorno. Como criterio de concordancia entre los contornos calculado y observado se toma la suma de los cuadrados de los residuos

$$\phi_m = \sum_{i=1}^q (y_i^o - y_i^m)^2 = \sum_{i=1}^q (f_m)_i^2 \quad \{28\}$$

donde la suma se extiende a los q puntos de abscisa en que se descompone el contorno. El problema se reduce a determinar los valores de los parámetros que minimizan ϕ_m , es decir, realizar un ajuste no lineal por mínimos cuadrados cuya solución más sencilla consiste en partir de unos valores iniciales de los parámetros ajustables suficientemente próximos a los verdaderos y linearizar el problema. Desarrollando {27} en serie de Taylor y despreciando términos no lineales, se puede escribir

$$\underline{Y}_{m+1} = \underline{Y}(\underline{X}_{m+1}) = \underline{Y}(\underline{X}_m) + \underline{J}_m \Delta \underline{X} \quad \{29\}$$

donde $\underline{Y}(\underline{X}_m)$ es el vector formado por las y_i^m correspondientes a los valores de los parámetros ajustables, $\underline{Y}(\underline{X}_{m+1})$ el vector de las y_i^{m+1} correspondientes a los valores corregidos de los parámetros y \underline{J}_m el Jacobiano del vector $\underline{Y}(\underline{X}_m)$ respecto de las \underline{X}_m , es decir, la matriz de derivadas parciales $(\partial y_i^m / \partial x_k^m)$. La linealización del problema supone que los valores de las ordenadas \underline{Y}_{m+1} correspondientes a los parámetros corregidos deben ser iguales a los valores observados, es decir, se hace

$$\underline{Y}^o = \underline{Y}(\underline{X}_m) + \underline{J}_m \Delta \underline{X} \quad \{30\}$$

Representando por \underline{F}_m el vector de las diferencias $\underline{Y}^o - \underline{Y}(\underline{X}_m)$, la solución de {30}, por mínimos cuadrados, es

$$\Delta \underline{X} = (\underline{J}_m^T \underline{J}_m)^{-1} \underline{J}_m^T \underline{F}_m \quad \{31\}$$

Dado que en {29} se desprecian los términos no lineales la utilización de {31} puede hacer el proceso divergente si los parámetros de prueba no son muy próximos a los verdaderos. Por ello, se ha utilizado una modificación (15) del método

standard, que PITHA y JONES (16) encontraron como la más conveniente entre varias probadas, para la descomposición de contornos de bandas de absorción en espectroscopía infrarroja. En lugar de ϕ_m se minimiza

$$\psi_m = \phi_m + p \frac{\Delta X^T}{\Delta X} C_m \frac{\Delta X}{\Delta X} \quad \{32\}$$

siendo C_m la matriz de elementos diagonales de $J_m^T J_m$ y eligiendo p de forma que ϕ sea mínimo. Es decir, se minimiza ϕ más la suma de los cuadrados de las correcciones (que se fuerzan a ser pequeñas) multiplicadas por el elemento de C_m correspondiente (factor de peso), y multiplicada dicha suma por un escalar p . Para cada iteración, los parámetros corregidos, X_{m+1} , vienen dados por

$$X_{m+1} = X_m + (B_m + pC_m)^{-1} G_m \quad \{33\}$$

donde $B_m = J_m^T J_m$ y $G_m = J_m^T F_m$. De la anterior expresión hay que evaluar J_m y p . Si no existen condiciones entre los parámetros, los elementos de J_m son las derivadas parciales $(\partial Y_i^m / \partial v_j^m)$ y $(\partial Y_i^m / \partial A_j^m)$, que pueden obtenerse de {27}, y son

$$\frac{\partial Y_i^m}{\partial v_j^m} = \frac{A_j^m}{A} \frac{\partial f(v_i - v_j^m)}{\partial v_j^m} \quad \{34\}$$

$$\frac{\partial Y_i^m}{\partial A_j^m} = \frac{f(v_i - v_j^m)}{A} \quad \{35\}$$

Para evaluar {34} se deriva numéricamente la línea base. El valor de p se determina de una forma un tanto arbitraria evaluando el valor de ϕ para cuatro valores de p y eligiendo el que proporcione un valor mínimo de ϕ . En la determinación de los cuatro valores de p se utilizan tres parámetros

arbitrarios, k_1 , k_2 y k_3 . En la primera iteración se hace $p_1 = k_1$; si el valor de ϕ_1 es menor que el valor inicial de ϕ se hace $p_2 = p_1 k_2$ y, en otro caso, se toma $p_2 = p_1 k_3$. Si $\phi_1 < \phi_2$ se toma $p_3 = p_1 k_3$ y en caso contrario, $p_3 = p_2 k_3$. Para determinar p_4 se interpola un polinomio cúbico $\phi = f(p^{-1})$ que pase por los dos p_1 de menor ϕ_1 y que cumpla la condición de que cuando $p^{-1} \rightarrow 0$, $\phi_m \rightarrow \phi_{m-1}$ y $d\phi_m/d(p^{-1}) = -2G_m^T G_m$, expresiones que dan respectivamente la intersección de la curva con el eje ϕ y su pendiente. El mínimo del polinomio cúbico proporciona p_4 . En los demás ciclos se procede de manera análoga pero tomando para p_1 el valor de p del ciclo anterior.

El programa NMROV, cuyo diagrama de operación aparece en la Fig. 6, computa sobre la misma base iterativa que el programa X de PITHA y JONES (17) y consta de un programa principal, NMROV, que, para calcular los parámetros de cada ciclo, opera según el algoritmo siguiente, obtenido de {33}

$$\underline{X}_{m+1} = \underline{X}_m + ((\underline{C}_m^{-1/2} \underline{B}_m \underline{C}_m^{-1/2} + p \underline{I})^{-1} \underline{G}_m \underline{C}_m^{-1/2}) \underline{C}_m^{-1/2} \quad \{36\}$$

donde la matriz \underline{I} es la matriz unidad. Consta, además, de una subrutina, POINT, que, para cada frecuencia v_i del espectro, evalúa su ordenada, Y_i^m , y la correspondiente fila $(\underline{J}_m)_i$ del Jacobiano. El programa consta de una sección inicial de entrada de datos, en la que las condiciones entre parámetros figuran en dos vectores, ICURV (J) y KCURV (J). A continuación, forma el vector \underline{X}_0 de parámetros iniciales ajustables y una serie de claves que permiten que la subrutina POINT calcule $(\underline{J}_m)_i$ de acuerdo con las condiciones entre parámetros. Tras poner a cero el contador de iteraciones ($m = 0$), se llevan a cabo los cálculos comunes para una iteración. La subrutina POINT calcula, para cada frecuencia experimental, v_i , la ordenada calculada, Y_i^m , y el

véctor del Jacobiano, $(J_m)_i$. Con estos datos, el programa principal forma el vector G_m y la matriz B_m . El método de cálculo evita almacenar la matriz J_m completa, ya que todos los cálculos en lo que interviene una fila $(J_m)_i$ se realizan sin necesidad de las siguientes y a partir de resultados anteriores. La matriz B_m es simétrica, por lo que sólo es necesario evaluar su mitad superior. A partir de los elementos diagonales de B_m se forman $C_m^{-1/2}$ y $G_m C_m^{-1/2}$. Para la mitad superior de B_m se evalúa $C_m^{-1/2} B_m C_m^{-1/2}$, cuyos términos diagonales son la unidad y los no diagonales coeficientes de correlación entre los parámetros. Pueden obtenerse impresos los valores extremos de dichos coeficientes y los de los elementos diagonales de B_m . Posteriormente, se evalúa la fuerza del gradiente GL_m y se imprime junto con la suma de los cuadrados de los residuos, la desviación máxima y la frecuencia a que ésta corresponde.

La sección siguiente se recorre cuatro veces por iteración para los cuatro valores de p (1 es el contador correspondiente). Una vez seleccionado el valor de p , según se ha descrito anteriormente, se suma pI a $C_m^{-1/2} B_m C_m^{-1/2}$ y se calcula $(C_m^{-1/2} B_m C_m^{-1/2} + pI)^{-1} G_m C_m^{-1/2}$ por el método de Gauss-Jordan (18). A continuación, se obtiene X_1 sumando a X_m la matriz resultante multiplicada por $C_m^{-1/2}$. Opcionalmente, pueden corregirse estos parámetros si sobrepasan los límites extremos de valores impuestos sobre v_j , A_j , o J_j . Para cada vector X_1 obtenido se calcula la suma de los cuadrados de residuos, ϕ_1 , a que da lugar, eligiéndose como X_{m+1} aquél que proporcione una ϕ_1 mínima.

A continuación, se incrementa el contador de iteraciones en una unidad y se pasa a la iteración siguiente a no ser que: a) ϕ_m/ϕ_{m+1} sea menor que 1,001 (el proceso no converge); b) $m > NI$ (se han llevado a cabo todas las iteraciones); c) $GL_m < 10^{-4}$ (convergencia lenta); d) la desviación máxima sea menor que 10^{-3} (desviaciones menores que

PROGRAMA NMROV

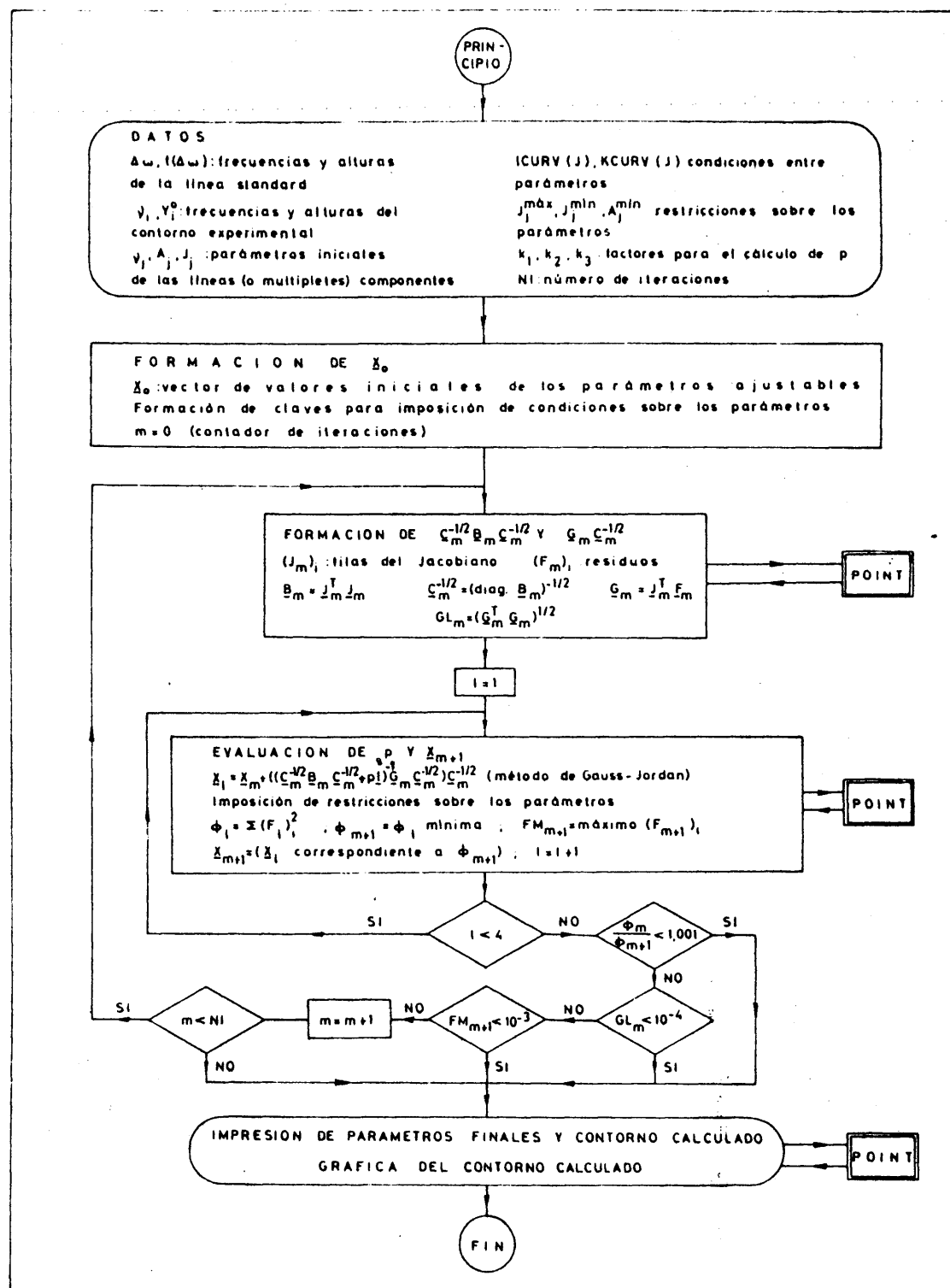


Fig. 6

Organigrama del programa NMROV.

el error de medida). Una vez concluido el proceso iterativo se imprimen dos tablas: una con los valores finales de los parámetros y otra con las frecuencias y ordenadas experimentales, las ordenadas calculadas y las diferencias entre ambas, pudiéndose también obtener una gráfica del contorno calculado.

En la Fig. 7 puede verse un ejemplo de aplicación del NMROV a la descomposición de varios contornos del espectro del trans-1-metoxi-butadieno. En la parte superior de la figura aparece la línea standard, utilizada como línea de forma, correspondiente al barrido directo (campo creciente) y obtenida promediando líneas aisladas del espectro experimental. Esta misma línea se utilizó para descomponer los contornos registrados en barrido inverso, girándola 180° alrededor del eje perpendicular a la línea base y que pasa por su ordenada máxima. Los contornos se obtuvieron numéricamente a partir de las gráficas, utilizando un microscopio comparador y tomando lecturas de ordenadas a intervalos constantes de abscisas de 0,037 Hz (0,25 mm. de papel de registro). El registro de todos los contornos se llevó a cabo con las mismas condiciones instrumentales, salvo la intensidad, que es algo mayor para los barridos inversos.

Como valores iniciales de los parámetros de las líneas se utilizaron los obtenidos de un análisis previo del espectro en el que las frecuencias experimentales se midieron por inspección, según se ha descrito a comienzos del capítulo. El contorno e_2 se descompuso en líneas simples y los contornos c_4 , b_1 y a_1 en cuartetos de constante de acoplamiento ajustables, siendo ésta la misma para todas las líneas pertenecientes a un contorno dado. Como criterio de ajuste se utilizó, en primer lugar, la suma de los cuadrados de los residuos entre las ordenadas de los contornos calculado y observado, que se traduce en la semejanza de ambos, como puede apreciarse en la Fig. 7. Un criterio adicional es

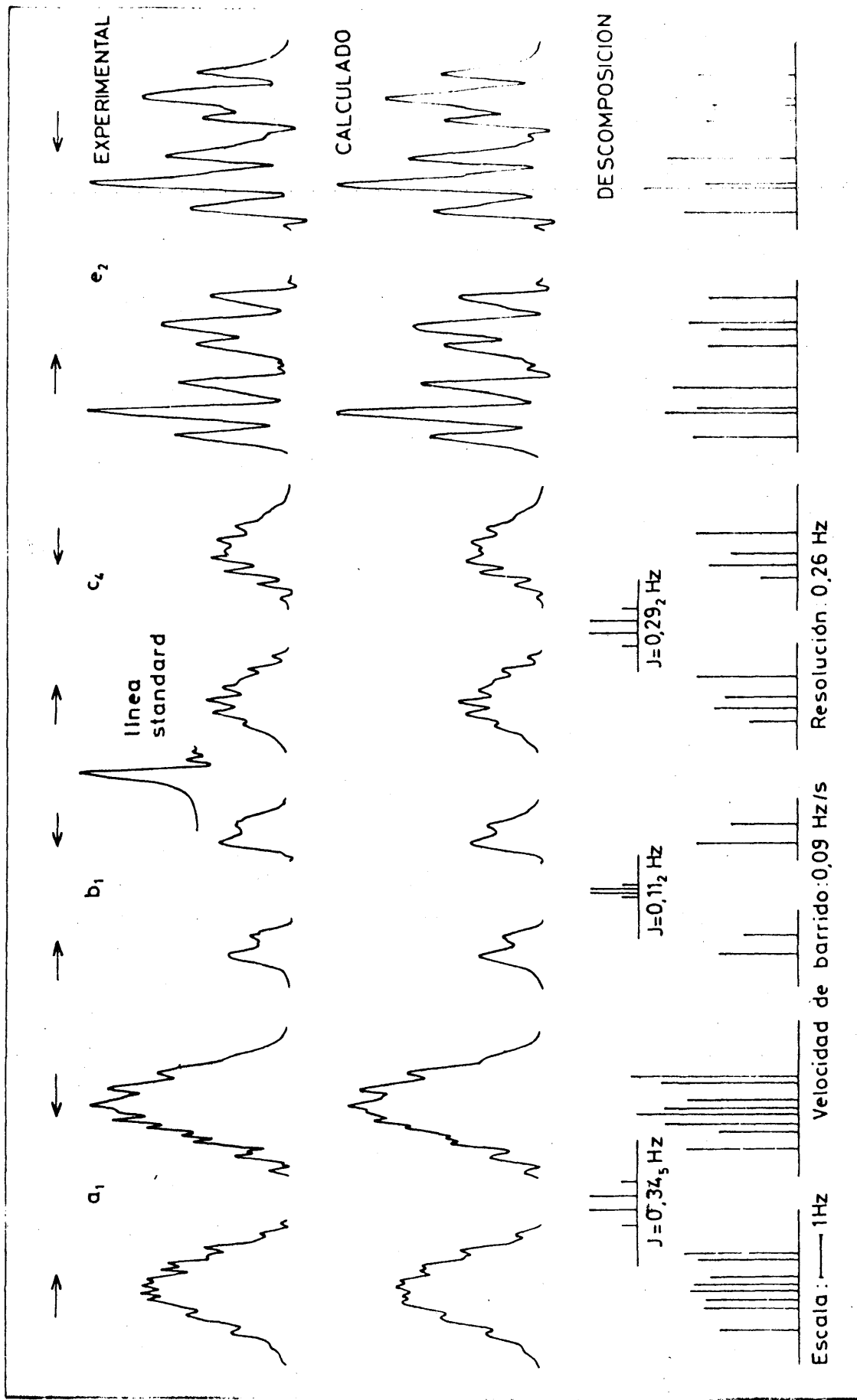


Fig. 7: *trans*-1-Metoxi-1,3-butadieno. Descomposición espectral con el NMROV.

la obtención de descomposiciones similares para los dos sentidos de barrido para cada contorno. Ambos criterios, junto, con el conocimiento previo que se posee del problema, permiten eliminar las convergencias espúreas a mínimos no correctos. En los casos difíciles se ha guiado la convergencia, realizando un ajuste por etapas, aprovechando la flexibilidad que presenta el programa para imponer restricciones, las cuales, en las etapas finales, se van eliminando gradualmente.

De la comparación de las descomposiciones en ambos sentidos de barrido, puede apreciarse una concordancia muy satisfactoria en las posiciones de las líneas, con diferencias relativas del orden de 0,01 Hz, y una concordancia no tan buena para las intensidades. El ajuste es más satisfactorio para los barridos directos que para los inversos, debido a que la línea standard se ha extraído de espectros de barrido directo. Se han obtenido mejores ajustes que los de la Fig. 7, introduciendo ligeras modificaciones en la línea standard y utilizando líneas distintas para cada sentido de barrido. Los valores de las frecuencias así obtenidos no cambian apreciablemente. En el caso de líneas muy próximas, las intensidades están muy correlacionadas y no es posible extraer valores de garantía para las intensidades individuales, pudiéndose obtener distintos ajustes, con aproximadamente el mismo valor para la suma de cuadrado de residuos, que presentan valores relativos diferentes para las intensidades individuales de las líneas. Aún en estos casos, sin embargo, las posiciones de las líneas no resultan afectadas en una cantidad mayor a 0,05 Hz. Al igual que las posiciones de las líneas, las constantes de acoplamiento que se ajustan, para los multipletes de cada contorno, son incógnitas muy bien determinadas y los valores obtenidos para uno y otro barrido no difieren en más de 0,01 Hz.

El tiempo empleado por el ordenador en el ajuste

depende de varios factores, entre los que destaca el número de iteraciones realizadas (entre cinco y diez en casos normales), que viene determinado por la exactitud de los parámetros de prueba y por la relación entre el número de puntos del contorno y el de parámetros ajustables. En los casos que se presentan en la Fig. 7, la relación es del orden de 10 puntos por línea y el tiempo medio invertido es del orden de 1 minuto por línea.

II. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

II.1 OBTENCION DE ESPECTROS

II.1.A Preparación de muestras

Las muestras de metoxi-butadienos (cis y trans-1-metoxi-1,3-butadieno) nos fueron proporcionadas por los Drs. F. Fariña y M. V. Martín, del Centro Nacional de Química Orgánica. El compuesto cis fue obtenido por hidrogenación del cis-1-metoxi-but-1-en-3-ino (FLUKA) y el compuesto trans por formación del acetal metílico del aldehído crotonico con adición de metanol y posterior eliminación de dos moles de metanol. De ambos compuestos, líquidos en condiciones normales, se prepararon varias muestras a distintas concentraciones en tetrametilsilano (TMS), con objeto de extrapolar los resultados a dilución infinita. Cada disolución se introdujo en un tubo standard de vidrio y se desgasificó en una línea de vacío, montada para este fin, mediante la repetición del proceso de congelado con aire líquido, obtención de vacío para extraer el aire de la muestra y fusión del sólido a temperatura ambiente. Los tubos se cerraron a la llama. El objeto de este proceso es eliminar el oxígeno disuelto, el cual, por ser paramagnético, da origen a un ensanchamiento de las líneas de absorción. Las muestras desgasificadas presentan una notable mejoría en la resolución de las líneas de sus espectros, en relación con las que no han sufrido ese proceso. Otro procedimiento para eliminar el oxígeno disuelto, utilizado en una muestra del compuesto trans, consiste en burbujear a través de la muestra una corriente de un gas diamagnético (N_2 , por ejemplo) que desplaza al oxígeno de la disolu

ción. La concentración de las disoluciones se determinó a partir de la curva integral de los espectros de RMN, midiendo la relación de intensidades entre la señal del grupo metoxilo y la del TMS. La precisión de la medida es del 2%. En los espectros de estos compuestos se detectaron pequeñas impurezas de otros productos, que no interfieren el análisis de los primeros.

Los ácidos benzoico y toluicos (orto, meta y para-metil-benzoico) nos fueron proporcionados por el Dr. M. Colomina, del Instituto de Química Física "Rocasolano". Estas muestras corresponden a productos muy puros, provenientes de la purificación por sublimación en vacío y fusión por zonas de productos comerciales B.D.H.. Se prepararon disoluciones de estos ácidos en cloroformo deuterado (99,9% FLUKA), agregándose una pequeña cantidad de TMS como referencia interna. El disolvente se secó por destilación a vacío sobre anhídrido fosfórico. El degasificado se llevó a cabo mediante la técnica de congelación-fusión, si bien las muestras registradas a 100MHz, base del análisis, tuvieron que ser abiertas antes del registro para ser trasvasadas a tubos standard de distinto diámetro. La concentración se determinó por pesada y los espectros no muestran bandas debidas a impurezas, con excepción de la del cloroformo ligero presente en el CCl_3D .

II.1.B Espectrómetros utilizados y espectros de resonancia simple.

Los espectros de RMN de los compuestos estudiados se han obtenido utilizando tres espectrómetros diferentes: el modelo R-10 de Perkin-Elmer, el HA-100 de Varian y el JNM-C-60HL de Jeolco. El modelo R-10 ha sido el más ampliamente utilizado, por ser el instrumento de que se dispone en el Laboratorio de RMN del Instituto "Rocasolano", y con él se han

registrado espectros de todas las muestras preparadas. Las deficiencias instrumentales que presenta dicho espectrómetro hicieron necesaria la utilización de HA-100 de la Universidad de Coimbra y del JNM-C-60-HL de la firma Jeolco en su centro de París, con objeto de repetir algunos experimentos de especial interés. Deseamos expresar nuestro agradecimiento a sus operadores Dr. Scheidegger y Mr. Murakami, respectivamente.

A continuación se describe la operación del modelo R-10. Para obtener un espectro de RMN, se somete la muestra a un campo magnético intenso, \vec{H}_0 , (campo principal) y a un campo rotatorio débil, \vec{H}_1 , (campo de observación), perpendicular al anterior. La homogeneidad del campo principal (variación espacial) y la estabilidad de ambos campos (variación con el tiempo) son los factores que más afectan a la resolución y a la sensibilidad que han de mostrar los espectros. En el modelo R-10, el campo principal es producido por un imán permanente de 14.092 gauss de intensidad. La construcción mecánica y termostatación del imán garantiza la homogeneidad y estabilidad del campo. Para un ajuste fino de la homogeneidad, en el entrehierro del imán lleva una serie de bobinas correctoras (bobinas de Golay). La muestra se hace girar para promediar los gradientes de campo en la zona que ocupa. Un compensador de campos magnéticos ambientales permite eliminar en parte la influencia de campos externos variables. Mediante los controles de "desplazamiento decimal" pueden imponerse variaciones conocidas en la magnitud del campo, lo que permite situar el espectro en el papel de registro. El campo \vec{H}_1 es la componente magnética de una radiación de radiofrecuencias (rf) polarizada linealmente y obtenida a partir de un oscilador de cristal controlado estable, cuya salida se multiplica a la frecuencia de operación, que es de 60 MHz. Para registrar el espectro, se varía \vec{H}_0 linealmente con el tiempo y se mantiene fija la frecuencia de la rf (barrido de campo). Utilizando el equipo de doble resonancia puede obtenerse

el espectro en la modalidad de barrido de frecuencia, que consiste en mantener fijo el campo \vec{H}_0 y variar la frecuencia de la rf. El modelo R-10 lleva un segundo canal de rf, que puede utilizarse, junto con un audioscador externo de frecuencia variable, para realizar experimentos de doble resonancia en las modalidades de barrido de campo y de barrido de frecuencia. La interacción de la magnetización nuclear (inducida por \vec{H}_0) con \vec{H}_1 viene descrita por las ecuaciones de Bloch (19), que, para un barrido lineal de la frecuencia, pueden resolverse para obtener las curvas espectrales de absorción y dispersión. Para detectar las señales de absorción y dispersión, en el modelo R-10 se utiliza el método de bobina simple, en el que la bobina transmisora de rf actúa también como detector. Un puente de rf compensa la señal transmitida y es atravesado por las de absorción y dispersión, pudiéndose seleccionar la primera, que es la utilizada normalmente en los espectros, aprovechando su diferencia de fase de 90° con respecto a la de dispersión. Antes de pasar al registro gráfico o al oscilopio, la señal es convenientemente amplificada y rectificada.

En los modelos HA-100 y JNM-C-60HL, el campo magnético es producido por electroimanes de 23.490 y 14.092 gauss, respectivamente, por lo que las frecuencias de rf correspondientes a la resonancia del protón son de 100 y 60 MHz. En los electroimanes, además de una cuidada construcción mecánica y termostatación, es necesario que la corriente de alimentación sea de voltaje regulado. Van provistos de bobinas correctoras de la homogeneidad, cuyo funcionamiento puede ser automático, y de bobinas que corrigen los cambios de flujo magnético (estabilizadores de flujo). Ambos espectrómetros están dotados de sistemas de "lock" interno y "lock" externo con lo que se consigue mantener la relación campo-frecuencia mediante un servo-circuito que utiliza una línea de RMN de la propia muestra, que puede ser la de referencia, ("lock" interno), o la de una muestra control diferente ("lock" externo).

El sistema de detección del JNM-C-6OHL es de bobina simple. El modelo HA-100 utiliza un sistema de bobinas cruzadas, con el eje de la bobina receptora perpendicular al de la transmisora y al campo principal, por lo que sólo se detectan las señales de absorción y dispersión. Con ambos espectrómetros pueden realizarse espectros de resonancia simple y de doble resonancia en las modalidades de barrido de campo y barrido de frecuencia. La diferencia de frecuencias entre la posición del barrido y la señal utilizada para el "lock" se obtiene directamente por lectura de un contador de frecuencias. Para la realización de experimentos de doble resonancia puede situarse la fuente de irradiación en la posición deseada (medida previamente en el contador) gracias al sistema de "lock".

En los tres espectrómetros utilizados el operador puede fijar una serie de variables tales como la posición del espectro en el papel de registro, la escala de frecuencias, la sensibilidad, la velocidad de barrido, la intensidad de la rf, la constante de tiempo, etc. La velocidad de barrido debe mantenerse suficientemente baja, ya que a medida que aumenta se pierde resolución, haciéndose más anchas las señales y apareciendo un batido característico que dificulta la interpretación del espectro. La relación señal/ruido debe mantenerse lo más alta posible, lo que, para una muestra de una concentración dada, puede lograrse aumentando la intensidad de la fuente de rf hasta el límite impuesto por la saturación de las señales. Cuando ésta ocurre, la intensidad decrece y las líneas se distorsionan. Cuanto menor es la velocidad de barrido, antes se alcanza el nivel de la intensidad de rf que produce la saturación. Una constante de tiempo elevada aumenta la relación señal/ruido, pero distorsiona la forma de la señal, a no ser que la velocidad de barrido sea pequeña. Los valores de las variables que controla el operador han de seleccionarse adecuadamente y depen

derán, en general, de las características de la muestra, especialmente de su concentración.

En el modelo R-10, el ajuste de la resolución y la calibración del papel de registro y de los controles de desplazamiento decimal son etapas previas al registro de espectros. El ajuste de la resolución se consigue modificando adecuadamente las posiciones de los controles de las "bobinas de Golay" de forma que se obtenga una señal óptima para el doblete de acetaldehído. El papel del espectro y los controles de desplazamiento decimal se calibran separadamente utilizando como referencias una señal de absorción y sus bandas laterales a 200 Hz y a 400 Hz, obtenidas modulando dicha señal mediante un audioscilandor. El calibrado del papel del registro tiene una exactitud del 0,2% y el de los controles de desplazamiento decimal del 0,04%.

El modelo R-10 de nuestro laboratorio presenta un notorio "drift" del campo magnético, que se traduce en un desplazamiento de las señales entre dos barridos sucesivos y está, además, grandemente afectado por perturbaciones magnéticas externas. Los espectros de todas las muestras preparadas fueron registrados a las horas en que dichas perturbaciones eran mínimas, obteniéndose espectros satisfactoriamente reproducibles, en los que se utilizaron escalas de 50 Hz para los 35 cm de longitud del papel de registro y velocidades de barrido de 0,13 Hz/seg, con una anchura media de línea resultante de 0,4 Hz. En dichas condiciones se registraron los espectros de las disoluciones más concentradas de los metoxibutadienos. Los espectros de las muestras diluidas de estos compuestos, así como los de los ácidos benzoico y toluico se registraron con una velocidad de 0,26 Hz/seg. Por término medio, se obtuvieron cinco espectros de cada zona en cada sentido de barrido, con objeto de promediar las medidas. El error de la medida relativa de la separación entre dos líneas registradas en el mismo papel, en

las condiciones descritas, es del orden de 0,1 Hz, si no se tiene en cuenta el error del calibrado del papel y se admite que el barrido es lineal. Para obtener la medida respecto a la referencia interna, se registra la señal del TMS en el mismo papel que las señales a medir, utilizando los controles de desplazamiento decimal. A la separación medida en el papel de registro, se añade el desplazamiento del campo efectuado por medio de los controles. El error total de esta medida depende de la magnitud absoluta del desplazamiento y puede estimarse en 0,5 Hz para los espectros analizados en este trabajo.

Una muestra del trans-1-metoxi-1,3-butadieno se registró con el JNM-C-60HL, utilizando el TMS como "lock" interno. Los espectros se obtuvieron con una velocidad de barrido de 0,09 Hz/seg y una anchura media de línea de 0,3 Hz. Se realizaron dos barridos en cada sentido. La reproducibilidad es excelente y el "drift" menor de 0,1 Hz entre dos barridos sucesivos. La posición de las líneas se determinó por interpolación lineal entre frecuencias de puntos leídos del contador, cuya exactitud es de 0,1 Hz. Los espectros de los ácidos benzoico y toluicos registrados con el Ha-100 se midieron de la misma manera, utilizando también el TMS como "lock" interno. Los espectros se barrieron con una velocidad de 0,2 Hz/seg y la anchura media de línea resultante fue de 0,6 Hz. Aunque la escala de frecuencias no es estrictamente lineal, la corrección de no linealidad es pequeña y no se ha tenido en cuenta, debido a que los intervalos de interpolación eran suficientemente pequeños (≈ 10 Hz).

II.1.C Experimentos de doble resonancia

El fundamento y las aplicaciones de la doble resonancia, en las modalidades de desacoplamiento de spin y desacoplamiento selectivo, se ha descrito en el capítulo I.6.

Al diseñar el experimento se establecen la frecuencia de irradiación, su intensidad y la zona de observación. Al realizar el experimento, y si se pretende obtener coalescencias óptimas, es preciso introducir ligeras modificaciones en las condiciones previstas. El experimento resultará tanto más fácil cuanto más aisladas y separadas estén las señales a irradiar y a observar y cuanto menor sea el espaciamiento de las líneas componentes del multiplete a irradiar.

La intensidad de la irradiación, H_2 , ha de ser tal que $\gamma H_2/2\pi \gg |J|$, siendo J la constante de acoplamiento de la interacción spin-spin que se desee eliminar. El intervalo de valores utilizados es normalmente de $4|J| < \gamma H_2/2\pi < 10|J|$. La frecuencia de irradiación ha de estar próxima al centro de las señales irradiadas. En las señales a observar, cercanas a las irradiadas, se observa una pérdida de intensidad y un desplazamiento de su posición (efecto Bloch-Siegert) en el sentido de separarse de la frecuencia de irradiación. Ambos efectos disminuyen al aumentar la distancia de la señal observada a la de irradiación y al disminuir la intensidad de la segunda fuente. Debido al efecto Bloch-Siegert, en los experimentos de desacoplamiento de spin, la frecuencia de irradiación no coincide estrictamente con el desplazamiento químico del grupo irradiado, sino que está desplazada hacia la zona de observación. Cuando ésta está cercana a la frecuencia de irradiación, la observación del fenómeno puede perturbarse debido a la superposición de la señal de irradiación o de alguna banda lateral. En la Fig. 4 puede verse a 762 Hz una banda lateral a 50 Hz de la segunda fuente, que en este caso no perturba la observación del grupo desacoplado.

De los experimentos de doble resonancia, la información se extrae cualitativamente, al determinar qué doble

tes sufren una coalescencia en la zona observada. Frecuentemente, es posible extraer la misma información aunque la coalescencia no sea completa, observando los dobletes que resultan mayormente afectados. Por otra parte, cuando no se cumplen estrictamente las condiciones de acoplamiento débil o de posición correcta de la segunda fuente, no hay que esperar una coalescencia. Si, por ejemplo, las intensidades de las líneas componentes del doblete irradiado difieren no toriamente, la teoría predice una separación de las líneas del doblete observado, en lugar de una coalescencia. Si la posición o la intensidad de la fuente no es la correcta, en la parte observada, en lugar de producirse coalescencias, se obtienen desdoblamientos más complejos que los del espectro de resonancia simple. Teniendo bien presentes estos hechos, es posible en ocasiones diseñar experimentos que permiten obtener una mayor información que la que se extrae de un experimento de desacoplamiento total de un multiplete, compuesto de varios dobletes cercanos. Ese es el caso del experimento que se ilustra en la Fig. 11 (trans-1-metoxi-1,3-butadieno), en el que la segunda fuente va recorriendo, a intervalos de 0,2 Hz, la zona de frecuencias ocupada por el multiplete a_1 , a la vez que la intensidad se mantiene por debajo del nivel necesario para producir el desacoplamiento de todos los dobletes que lo componen. En ese caso concreto (Fig. 11), en la zona de observación, puede verse cómo van produciéndose sucesivamente las coalescencias correspondientes a los dobletes en cuyo centro se encuentra en un momento dado la segunda fuente. Es obvio que además de la coalescencia de uno de los dobletes se produce una distorsión de otras líneas del multiplete, pero ello no obsta para que pueda establecerse con suficiente garantía un orden en la obtención de coalescencias respecto de la eventual posición de la segunda fuente.

Para la realización de experimentos de doble reso-

nancia, el modelo R-10 va provisto de un segundo canal de radiofrecuencias, un oscilador de audiofrecuencia que cubre un intervalo de 1.200 Hz en incrementos de 100 Hz, y de un sistema de barrido de frecuencias que va desde +100 Hz a -100 Hz para cada incremento. Estos últimos pueden introducirse mediante un control con 11 posiciones y el barrido de frecuencia mediante un dial conducido por un motor síncrono a una velocidad única de $\approx 0,5$ Hz/seg. En la modalidad de barrido de frecuencia, la señal a irradiar se sitúa en el origen del papel de registro y el control de incrementos en la posición de cero. Mediante el dial de barrido, se barre una pequeña zona alrededor de la posición de cero hasta que aparece la señal de la segunda fuente, fácilmente reconocible por los batidos que la acompañan, producidos por el cruce con la fuente de observación. La señal a irradiar estará próxima a la señal de la segunda fuente. Mediante ligeras modificaciones de \vec{H}_0 , utilizando los controles de desplazamiento decimal, se superponen ambas, situándose así la segunda fuente sobre el centro de la señal a irradiar. Modificando las posiciones del control y del dial puede registrarse la zona de observación en barrido de frecuencia. Se introduce después la intensidad deseada de irradiación y el nuevo barrido proporciona ya el espectro de doble resonancia. Posteriormente, si resulta necesario, se modifica ligeramente la posición e intensidad de la segunda fuente hasta obtener resultados óptimos.

En la modalidad de barrido de campo, el control del oscilador y el dial de barrido se mantienen fijos a la frecuencia seleccionada (diferencia de frecuencias entre las dos fuentes). Para determinar la posición de dicha frecuencia, puede situarse la señal de irradiación sobre la señal a observar y barrer la frecuencia deteniendo el dial sobre la señal a irradiar. En general, es necesario efectuar ligeras modificaciones en la posición del dial para obtener espectros óptimos. Este método es más limitado que el de ba

rrido de frecuencia en el sentido de que a menudo son necesarios varios experimentos (con distinta separación entre las frecuencias de irradiación y observación) para lograr los mismos resultados que se obtienen con un sólo experimento de la modalidad de barrido de frecuencia. Además, cuando la señal a irradiar es intensa resulta muy difícil trabajar en esta modalidad por producirse una señal invertida cuando la frecuencia de irradiación está próxima a la primera, lo que perturba la observación del espectro desacoplado. La modalidad de barrido de campo presenta, sin embargo, la ventaja de que la inestabilidad del campo afecta por igual a ambas fuentes, por lo que el experimento es menos sensible a este factor que en la modalidad de barrido de frecuencia, donde el "drift" se traduce en un corrimiento equivalente de la frecuencia de irradiación respecto a su posición correcta. En el modelo R-10, la modalidad de barrido de campo presenta la ventaja adicional de disponer de una mayor versatilidad en el registro, al poderse efectuar a las mismas velocidades que se emplean en la obtención de espectros de resonancia simple.

En el modelo R-10, se realizaron experimentos de doble resonancia en los que se irradió con la segunda fuente en la señal de los protones orto del ácido benzoico, en la de los protones del grupo metilo en los ácidos toluicos y en la del grupo metoxilo en el trans-1-metoxi-1,3-butadieno, mientras se observaba el resto del espectro. Los primeros experimentos se repitieron con el modelo HA-100 y el último con el JNM-C-6OHL. Para determinar los signos de las constantes de acoplamiento a larga distancia y las geminales de los metoxibutadienos, se llevaron a cabo, con el modelo R-10, experimentos de desacoplamiento selectivo, repitiéndose con el JNM-C-6OHL los que conducen a la determinación de los signos de las constantes de acoplamiento, a través del átomo de oxígeno, de los protones del grupo metoxilo con los protones H-1 y H-2 del sistema butadiénico. Es

tos experimentos se describirán en detalle en la exposición del análisis de dichos compuestos.

II.2 CIS-1-METOXI-1,3-BUTADIENO

II.2.A Resultados del análisis

En la Fig. 8 se muestra el espectro de RMN de una disolución de fracción molar 0,79 en TMS del cis-1-metoxi-1,3-butadieno, obtenido a 60 MHz con el modelo R-10 a una velocidad de barrido de 0,13 Hz/seg. La señal del grupo -OCH₃, que no se muestra en la figura, aparece a 210,9 Hz y presenta la misma anchura media que la del TMS, por lo que puede admitirse que los protones de este grupo no se acoplan con los del sistema butadienílico, y analizar éstos como un sistema ABCDE de cinco spines. Los espectros de las disoluciones más diluídas muestran los mismos rasgos generales que el representado en la Fig. 8 y su análisis presenta análogas características al de éste, por lo que tomaremos el espectro de la disolución más concentrada para exponer el análisis de este compuesto. En la Tabla I se dan los valores finales de los parámetros obtenidos para las cuatro disoluciones analizadas. En la última columna se incluyen los valores de los desplazamientos químicos extrapolados a dilución infinita y los valores promediados de las constantes de acoplamiento.

En la obtención de valores de prueba para los parámetros magnéticos se utilizó conjuntamente la información procedente del examen de los rasgos de primer orden del espectro y los valores de parámetros magnéticos del butadieno y derivados (20-28) existentes en la bibliografía. Los signos de las constantes de acoplamiento ²J, ³J y ⁵J se tomaron como positivos y los de ⁴J negativos (el superíndice indica el número de

T A B L A I

Variaciones de los parámetros magnéticos del cis-1-metoxi-1,3-butadieno con la fracción molar de disoluciones en TMS
(ν , Hz a partir del TMS; J, Hz)

	fracción molar				
	0,79	0,57	0,25	0,12	0,00
ν_A	397,75	397,68	397,38	396,74	396,0
ν_B	347,68	346,65	344,59	343,15	341,9
ν_C	299,58	399,05	298,54	298,20	297,9
ν_D	297,59	296,92	296,08	295,63	295,3
ν_E	287,90	287,26	286,56	286,32	285,9
ν_X	210,93	210,99	211,10	210,73	210,9
J_{AB}	-0,96	-0,97	-0,93	-0,98	-0,96
J_{AC}	10,81	10,74	10,77	10,79	10,78
J_{AD}	17,22	17,15	17,25	17,23	17,21
J_{AE}	10,38	10,33	10,52	10,50	10,44
J_{BC}	6,16	6,17	6,20	6,19	6,18
J_{BD}	0,75	0,78	0,76	0,71	0,75
J_{BE}	1,58	1,55	1,52	1,57	1,55
J_{CD}	-0,80	-0,80	-0,78	-0,86	-0,81
J_{CE}	-0,80	-0,80	-0,79	-0,79	-0,80
J_{DE}	2,18	2,21	2,19	2,16	2,18
J_{MX} (M = A, B, C, D, E), no detectables ($ J_{MX} \approx 0,0$)					

Error de ajuste: $\pm 0,02$ Hz para las ν y $\pm 0,03$ Hz para las J.
Error total de las ν extrapoladas a dilución infinita: $\pm 1,0$ Hz.
Error total de las J promediadas: $\pm 0,1$ Hz para las vecinales
y $\pm 0,05$ Hz para las demás.

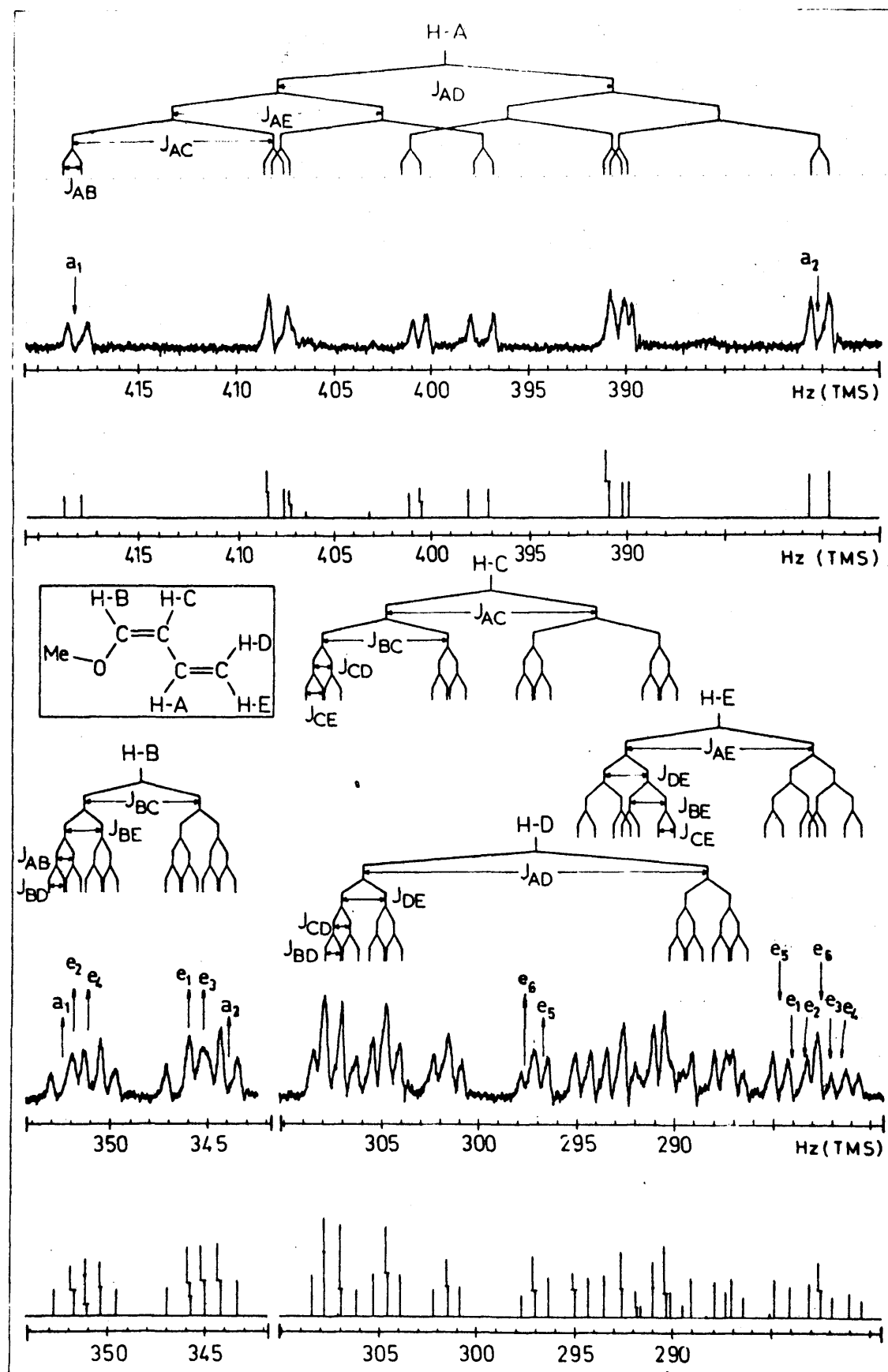


Fig. 8: *cis*-Metoxi-butadieno. Espectros observado y calculado.

enlaces a través de los que tiene lugar la interacción spin-spin). La elección de signos se basó en los determinados para moléculas análogas y se confirmaron posteriormente mediante los experimentos de doble resonancia selectiva que se describen en II.2.B.

En la Fig. 8, pueden verse sobre el espectro observado los diagramas de desdoblamiento de primer orden y cómo, para los dos protones que aparecen a campo más bajo, H-A y H-B, el espectro observado difiere poco del de primer orden, por lo que los valores de prueba de los parámetros magnéticos relativos a dichos protones pudieron extraerse directamente del espectro. Las líneas componentes de los protones H-C, H-D y H-E, que aparecen entre 280 y 310Hz, se entrecruzan, desapareciendo en parte los rasgos de primer orden. La obtención de valores de prueba para los parámetros magnéticos de estos protones resultó más difícil, siendo necesario llevar a cabo varios cálculos, con distinto desplazamiento químico relativo de los protones H-D y H-E, para obtener un espectro calculado, que, comparado con el experimental, permitiese realizar una asignación que incluyera la mayor parte de las líneas observadas. La asignación se completó utilizando las reglas de sumas de frecuencias. De las 86 transiciones calculadas, de intensidad mayor que 0,2 (la intensidad correspondiente a la señal de un protón es 16), se asignaron 80 a las 59 líneas medidas experimentalmente, atribuyéndose en ocasiones dos o incluso tres transiciones a una misma línea experimental. Se ha optado por incluir en los cálculos el mayor número posible de frecuencias experimentales y transiciones asignadas aún cuando las frecuencias asignadas en los casos de asignación múltiple vayan afectadas de un error superior al de las frecuencias asignadas a una única frecuencia experimental y dichos errores no se tengan en cuenta en los cálculos efectuados. La razón de haber obrado así es que la fiabilidad de los parámetros finales crece

con el número de datos experimentales introducidos.

A partir de las frecuencias experimentales asignadas a transiciones se calcularon los correspondientes niveles de energía y la matriz C_E (programa NMREN). Con los valores obtenidos, se llevó a cabo posteriormente el proceso iterativo de refinamiento de los parámetros de prueba (programa NMRIT). En la primera columna de la Tabla I, se muestran los valores obtenidos para los parámetros magnéticos. Los errores calculados para estos parámetros, procedentes del proceso de ajuste, son de $\pm 0,02$ Hz para los desplazamientos químicos y de $\pm 0,03$ Hz para las constantes de acoplamiento. Los coeficientes de correlación entre los parámetros son pequeños, lo que indica que los valores obtenidos son independientes. El mayor coeficiente, 0,25, es el correspondiente a ν_C y ν_D , los dos protones de menor desplazamiento químico relativo (2,0 Hz). Los valores absolutos de los coeficientes correspondientes al grupo de parámetros ν_C , ν_D , J_{CE} y J_{DE} , así como la mayor parte de los correspondientes a J_{AC} , J_{AD} , J_{BC} y J_{BD} están comprendidos entre 0,25 y 0,10. Los restantes son inferiores a 0,10.

La concordancia entre el espectro calculado y el observado puede apreciarse en la Fig.8 donde, debajo del espectro observado, se ha dibujado un diagrama esquemático del espectro calculado correspondiente a los parámetros ajustados. La desviación media entre las frecuencias calculada y observada es de 0,05 Hz y la desviación máxima de 0,15 Hz. La concordancia de intensidades puede apreciarse cualitativamente comparando las alturas de las líneas observadas con las de las calculadas y observando que las diferencias son pequeñas, excepto en el caso de líneas muy próximas, en el que la comparación de alturas no es válida.

El desplazamiento químico medido para los distintos

protones varía con la concentración de la disolución analizada produciéndose un desplazamiento a alto campo a medida que la dilución aumenta. Dado que el TMS es un disolvente inerte, los valores extrapolados a dilución infinita pueden tomarse como los de la molécula aislada, libre de efectos intermoleculares. Para los protones H-C, H-D y H-E, las curvas de dilución son sensiblemente rectas y la variación de los desplazamientos químicos, para el intervalo completo de concentraciones, es de 2,1, 2,9 y 2,5 Hz, respectivamente. El desplazamiento químico del protón H-A varía unos 2 Hz en todo el intervalo, correspondiendo dicha variación, fundamentalmente, a la zona de disoluciones diluidas. El protón H-B es el más afectado por la dilución, sufriendo un desplazamiento a alto campo de unos 6 Hz, al pasar de líquido neto a dilución infinita; la curva de extrapolación es una rama de parábola con caída más acusada en la zona de baja concentración. El valor extrapolado para los desplazamientos químicos de los protones H-A y H-B es menos exacto que el de los de H-C, H-D y H-E. El error de los desplazamientos químicos a dilución infinita, suma de los de extrapolación y medida, es del orden de ± 1 Hz. El desplazamiento químico de los protones del grupo $-OCH_3$ varía muy poco con la dilución (0,4 Hz en todo el intervalo), por lo que, como valor final, se ha dado la media de los valores medidos. Las constantes de acoplamiento no presentan una variación sistemática con la concentración, por lo que los valores finales son, también, los valores medios. Sobre la base de las desviaciones respecto a la media y, teniendo en cuenta el error de calibrado del papel de registro, el error de las constantes de acoplamiento vecinales se puede evaluar en $\pm 0,1$ Hz y el del resto de las constantes en $\pm 0,05$ Hz.

II.2.B Signos de las constantes de acoplamiento

Mediante experimentos de doble resonancia selectiva (I.6), se han determinado los signos relativos de las constantes $^2J_{DE}$ (geminal), $^4J_{AB}$, $^4J_{CE}$, $^4J_{CD}$ (alílicas) y $^5J_{BD}$ y $^5J_{BE}$ (dienílicas), respecto a las constantes 3J (vecinales). Estas últimas tienen el mismo signo que $^1J_{13C-H}$, que es positiva (29-30); tomando, pues, como positivas las constantes vecinales, es posible obtener los signos absolutos de las restantes. Parte de los experimentos de doble resonancia realizados se resumen en la Fig. 9, en la que, junto con el espectro de resonancia simple y el diagrama correspondiente del espectro calculado, aparecen los espectros de doble resonancia. En el espectro completo de resonancia simple, representado en la Fig. 8, se señalan con una flecha hacia abajo las frecuencias de irradiación y con una flecha hacia arriba los lugares donde se observó coalescencia de líneas. En la Fig. 9, las frecuencias de irradiación aparecen entre llaves y las coalescencias se señalan con una flecha hacia arriba, indicándose los números de las líneas entre las que se producen.

Por irradiación en el doblete $\{a_1\}$, correspondiente al protón H-A, se obtiene una alteración de la apariencia del multiplete correspondiente al protón H-B en el extremo a bajo campo, donde ha desaparecido la línea más exterior (Fig. 9). Dicha alteración se interpreta como una coalescencia de las líneas 1 y 2 del esquema del espectro calculado. Del acoplamiento destruido (J_{AB}) no se extrae ninguna información. El hecho de que la coalescencia se produzca en la parte de bajo campo de los desdoblamientos J_{BE} y J_{BD} , al irradiar en la parte de bajo campo del protón H-A, correspondiente a sus desdoblamientos J_{AD} y J_{AE} , muestra que,

tanto J_{AD} y J_{BD} , como J_{AE} y J_{BE} tienen el mismo signo. Como J_{AD} y J_{AE} son vecinales y, por tanto, positivas, las constantes J_{BD} y J_{BE} son también positivas. Los signos de estas constantes pueden confirmarse realizando un experimento análogo en la parte extrema de alto campo de los multipletes de H-A y H-B. Irradiando en $\{a_2\}$ se obtiene, efectivamente, una coalescencia de las líneas 14 y 16 (Fig. 9).

Por irradiación en $\{e_1\}$, $\{e_2\}$, $\{e_3\}$ y $\{e_4\}$ del multiplete correspondiente al protón H-E se fueron observando sucesivamente en el protón H-B las coalescencias señaladas con flechas en las Fig. 8 y 9. La realización de estos experimentos exige una selección muy cuidadosa de la posición e intensidad de la segunda fuente, pues se ha de conseguir, en lo posible, que el desacoplamiento sea verdaderamente selectivo. Los multipletes seleccionados en la Fig. 9 son aquellos que muestran la coalescencia óptima buscada, lo que no impide que, en algunos casos, se observen alteraciones en otras partes del multiplete (II.1.C). Al irradiar en $\{e_1\}$ se produce la coalescencia de las líneas 9 y 12 y la señal resultante se superpone a la debida a 10, 11 y 11'. De la comparación de la situación relativa de la posición de la segunda fuente y de la producción de la coalescencia en uno y otro multiplete, puede deducirse que tanto J_{AB} y J_{AE} , como J_{BC} y J_{CE} tienen signo distinto, mientras que J_{BD} y J_{DE} tienen el mismo signo. Como conclusión, la constante geminal $^2J_{DE}$ es positiva y las alílicas $^4J_{AB}$ y $^4J_{CE}$ tienen signo negativo. Irradiando en $\{e_2\}$ (parte a alto campo del desdoblamiento J_{CE} en el protón H-E), se obtiene la coalescencia de las líneas 1 y 5, en la parte a bajo campo del desdoblamiento J_{BC} en el protón H-B, lo que confirma las conclusiones obtenidas en el experimento anterior. La irradiación en $\{e_3\}$ y $\{e_4\}$ produce la coalescencia de las líneas 10 y 14, y 3 y 7, respectivamente, que se superponen sobre las líneas centrales de los grupos componentes del multiplete de H-B, lo que confirma, también, las anteriores conclusiones respecto al

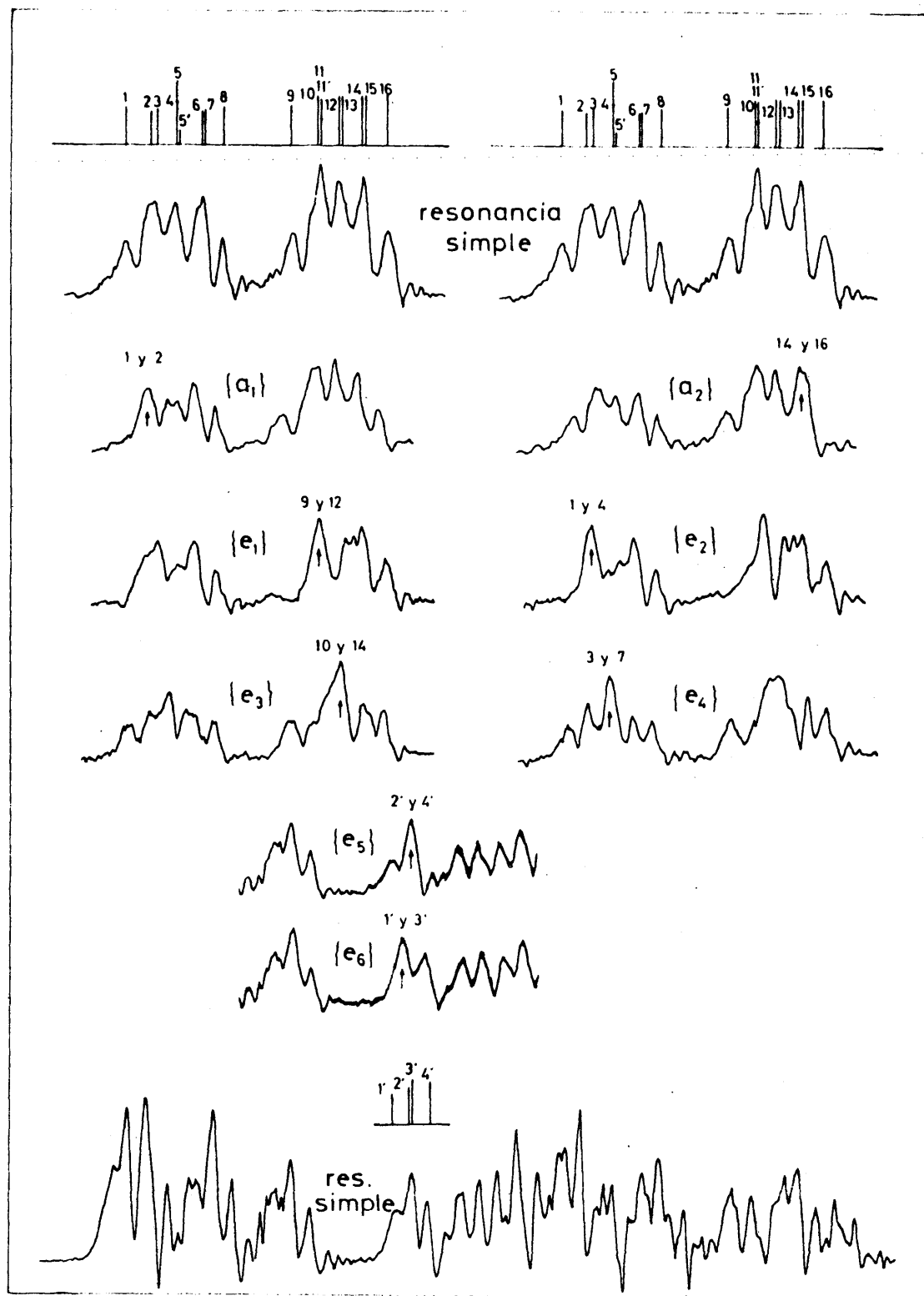


Fig. 9

cis-1-Metoxi-1,3-butadieno. Determinación de los signos de los acoplamientos $2J$, $4J$ y $5J$ por doble resonancia.

signo de las constantes alílicas $^4J_{AB}$ y $^4J_{CE}$ y de la geminal $^2J_{DE}$.

Por último, para la determinación del signo de la constante alílica $^4J_{CD}$ se irradió en $\{e_5\}$ y $\{e_6\}$ (Fig. 8 y 9) y se observó en el triplete centrado a 297,7 Hz del protón H-C. En el primer caso se observó una coalescencia de las líneas 2' y 4', en la parte a alto campo del triplete (Fig. 9), que es lo que había de esperar para cuando $^4J_{CD}$ y $^2J_{DE}$ tienen distinto signo. Por tanto, $^4J_{CD}$ es negativa. Una confirmación del signo de esta constante se obtuvo al irradiar en $\{e_6\}$ y obtener una coalescencia de las líneas 1' y 3' en la parte a bajo campo del triplete seleccionado para observación en el protón H-C.

Con objeto de confirmar el conjunto de signos determinados mediante estos experimentos, se realizaron algunos otros adicionales, como, por ejemplo, irradiación en zonas seleccionadas del protón H-D y observación de coalescencias en H-B, con lo que se obtuvieron las mismas conclusiones que las deducidas anteriormente para los signos de $^2J_{DE}$, $^4J_{AB}$, $^4J_{CD}$ y $^5J_{BE}$. Asimismo, se realizaron experimentos en los que se intercambiaron las posiciones de irradiación y observación, llegando siempre a los mismos resultados.

II.3 TRANS-1-METOXI-1,3-BUTADIENO

II.3.A Resultados del análisis

En la Fig. 10 se muestra el espectro de una disolución concentrada del trans-1-metoxi-1,3-butadieno en TMS, registrada a 60 MHz con el modelo JNM-C-60-HL, a una velocidad de barrido de 0,09 Mz/seg. Los protones del grupo $-OCH_3$, cuya señal no aparece en la figura, se acoplan débilmente con los protones olefínicos H-A, H-B y H-C y el espectro corresponde a un sistema ABCDEX₃, formado por dos bloques con valores de $I_X = 1/2$ e $I_X = 3/2$, el primero de los cuales da origen a un subespectro análogo al espectro del sistema ABCDEX. El espectro de los protones olefínicos puede considerarse como derivado del espectro del sistema ABCDE por substitución de las líneas de éste por cuartetos, para aquellos protones afectados por el acoplamiento con el grupo $-OCH_3$. Cálculos del subespectro ABCDEX con valores obtenidos del análisis revelan que las líneas del sistema ABCDE están situadas en el centro de los cuartetos que les corresponden y que las relaciones entre las intensidades de los cuartetos y las de sus líneas origen son las mismas. Las líneas de cada cuartete presentan la relación de intensidades correcta (1:3:3:1). La separación entre cada dos líneas consecutivas es la misma, coincidiendo prácticamente con la constante de acoplamiento entre el protón a que pertenece el cuartete considerado y el grupo $-OCH_3$; las diferencias son menores de $\pm 0,02$ Hz. Este hecho permite analizar el espectro de los protones olefínicos como un sistema de cinco spines, tomando los cuartetos como líneas situadas en su centro.

T A B L A II

Variaciones de los parámetros magnéticos del trans-1-metoxi-1,3-butadieno con la fracción molar de disoluciones en TMS
(ν , Hz a partir del TMS; J, Hz)

	fracción molar					D. E.*
	0,95	0,62	0,40	0,18	0,00	
ν_A	392,65	391,29	390,10	398,28	388,5	392,55
ν_B	369,38	367,79	366,60	365,63	364,7	369,22
ν_C	329,77	328,43	327,42	326,42	325,6	329,55
ν_D	296,23	294,97	294,34	293,54	292,9	296,06
ν_E	285,00	283,78	283,24	282,57	282,0	284,87
ν_X	208,03	208,17	207,99	207,80	208,0	208,31
J_{AB}	-0,55	-0,58	-0,53	-0,57	-0,56	-0,67
J_{AC}	12,51	12,58	12,58	12,48	12,54	12,56
J_{AD}	0,66	0,63	0,66	0,69	0,66	0,69
J_{AE}	0,57	0,55	0,49	0,55	0,54	0,55
J_{BC}	10,50	10,52	10,49	10,49	10,50	10,57
J_{BD}	16,90	16,81	16,89	16,90	16,87	16,87
J_{BE}	10,26	10,29	10,30	10,30	10,29	10,31
J_{CD}	-0,71	-0,71	-0,70	-0,74	-0,72	-0,74
J_{CE}	-0,78	-0,76	-0,76	-0,76	-0,77	-0,77
J_{DE}	1,89	1,91	1,82	1,83	1,86	1,88
$J_{AX} = -0,34$; $J_{BX} = \pm 0,12$; $J_{CX} = -0,29$; $J_{DX} = J_{EX} = 0,00$						

*D.E.: Descomposición espectral

Error total de las ν extrapoladas a dilución infinita: $\pm 1,0$ Hz

Error de ajuste de las J con D.E.: $\pm 0,006$ Hz

Error total de las J con D.E.: $\pm 0,05$ Hz para las vecinales
y $\pm 0,02$ Hz para las demás

Las J_{AX} , J_{BX} y J_{CX} se obtuvieron directamente por D.E.

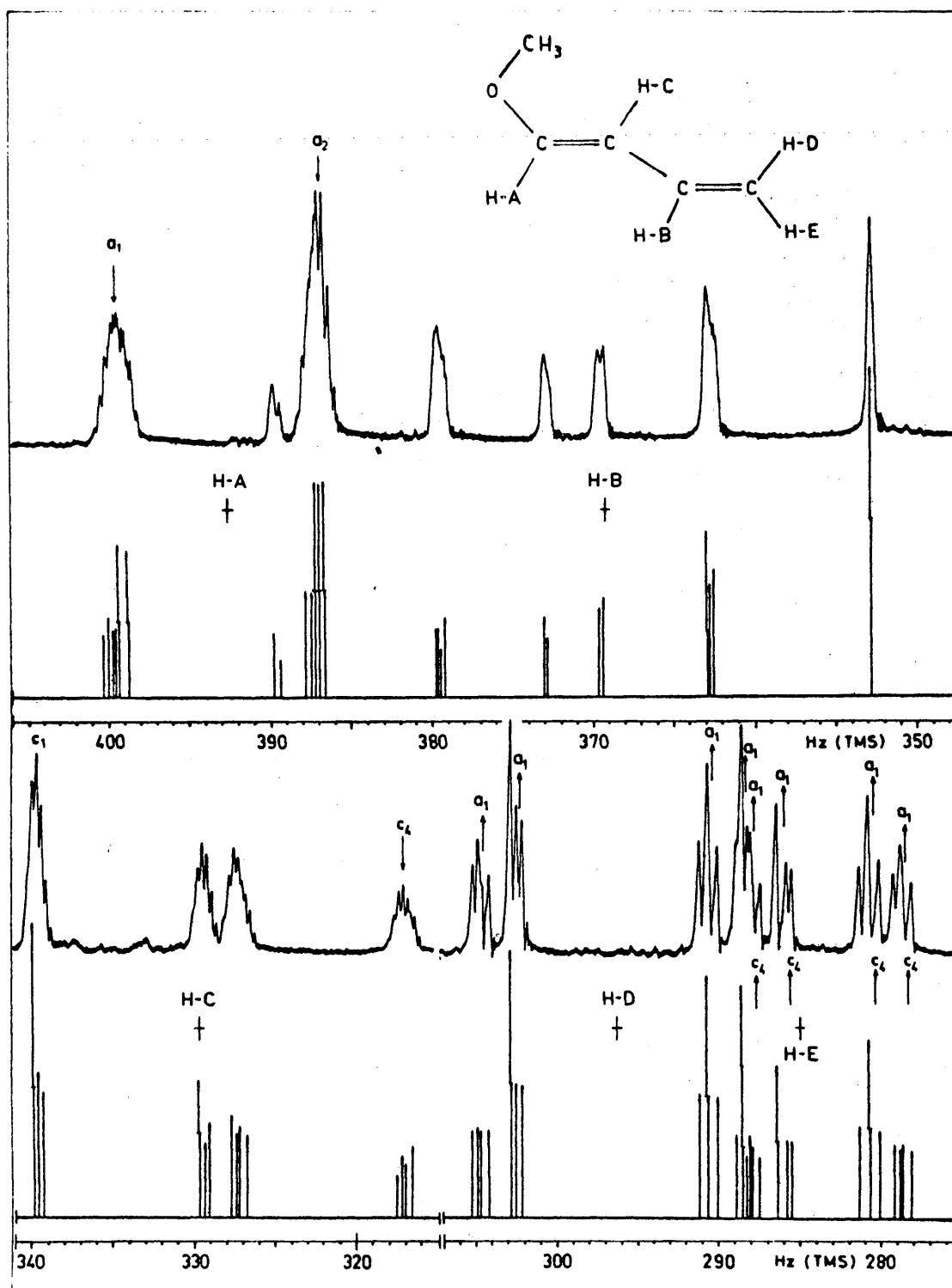


Fig.10

trans-1-Metoxi-1,3-butadieno. Espectros observado y calculado.

Para el espectro representado en la Fig. 10 se llevó a cabo la descomposición espectral, aplicando el programa NMROV, tal como se describe en II.3.C. Los valores de los parámetros así obtenidos figuran en la última columna de la Tabla II. Las cuatro primeras columnas de dicha tabla corresponden a los valores obtenidos para cuatro disoluciones registradas con el modelo R-10 y la quinta a los desplazamientos químicos extrapolados a dilución infinita y a los valores promediados de las constantes de acoplamiento.

El análisis del espectro del sistema ABCDE, obtenido mediante desacoplamiento de los spines $-\text{OCH}_3$ por irradiación de la señal correspondiente a este grupo, proporcionó un conjunto de valores de los parámetros magnéticos muy próximo a los valores finales. A partir de los rasgos de primer orden del espectro, se obtuvieron unos valores suficientemente aproximados para los parámetros de prueba. Las constantes de acoplamiento se tomaron como positivas, excepto las de tipo alílico, 4J . La determinación de los signos de las constantes de acoplamiento, incluidas $^4J_{\text{AX}}$ y $^5J_{\text{CX}}$, se describe en II.3.B. En el proceso de análisis, se asignaron 80 transiciones calculadas a las 60 frecuencias medidas, y se llevó a cabo el cálculo de las energías de los niveles del sistema (NMREN) y de sus parámetros magnéticos (NMRIT), resultando unos errores de $\pm 0,03$ Hz para estos últimos, y una desviación media de 0,06Hz entre las frecuencias calculadas y las observadas.

La comparación del espectro desacoplado con el de resonancia simple permitió localizar en éste la mayor parte de los centros de los cuartetos y analizar el espectro de la Fig. 10 y los de las disoluciones registradas con el modelo R-10, asignándose 72 transiciones (de las 80 calculadas) a 56 líneas medidas. De las ocho transiciones no asignadas, cinco pertenecen al protón H-A y tres al H-B.

Debido al acoplamiento ${}^6J_{BX}$, que es de 0,12 Hz y se traduce en un ensanchamiento de las líneas correspondientes al protón H-B, dichas líneas quedan determinadas con menor exactitud que las de los restantes protones. Los errores de ajuste de los parámetros magnéticos son del orden de 0,02 Hz, siendo ligeramente mayores los correspondientes a los protones H-A y H-B. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,04 Hz. Los parámetros están poco correlacionados, correspondiendo el mayor coeficiente de correlación, 0,34, a ν_A y ${}^4J_{AB}$. Coeficientes de correlación superiores, en valor absoluto, a 0,1 aparecen entre ${}^4J_{AB}$ y las constantes ${}^3J_{AC}$, ${}^3J_{BC}$ y ${}^3J_{BE}$, así como entre ${}^5J_{AD}$ y ${}^5J_{AE}$ y entre ${}^3J_{BC}$ y ${}^3J_{BE}$.

Las curvas de dilución para los desplazamientos químicos son sensiblemente rectas para todos los protones olefínicos, desplazándose hacia alto campo con la dilución. Para el intervalo total de concentraciones estos desplazamientos son de 4,3, 4,9, 4,5, 3,5, y 3,1 Hz para los protones H-A, H-B, H-C, H-D y H-E, respectivamente. El grupo $-OCH_3$ presenta unos valores del desplazamiento químico comprendidos en un intervalo de 0,4 Hz, por lo que se ha tomado, como valor final para el desplazamiento químico, la media de los valores obtenidos. El error total de los desplazamientos químicos es del orden de 1 Hz. Las constantes de acoplamiento no varían de manera definida con la concentración, por lo que los valores que aparecen en la quinta columna de la Tabla II para dichas constantes, son simplemente los valores medios de los obtenidos para las distintas concentraciones. Sin embargo, como valores finales, han de tomarse los de la última columna, que proceden de la dilución analizada con previa descomposición espectral, y para la que los errores totales son de 0,05 Hz para las constantes de acoplamiento vecinales y 0,02 Hz para las restantes, siendo los errores de ajuste de 0,006 Hz. Comparando

los valores medios de las constantes de acoplamiento para las cuatro concentraciones con los obtenidos del análisis con previa descomposición espectral, puede verse que existe una aceptable concordancia para todas ellas, excepto para $^5J_{AB}$, lo que resulta explicable, dadas las características de la medida y asignación de los análisis realizados con el modelo R-10.

10.3.B Signos de las constantes de acoplamiento.

En la Fig. 11 se representan los resultados de los experimentos de doble resonancia selectiva realizados para la determinación de los signos relativos de las constantes $^2J_{DE}$ (geminal), $^4J_{AB}$, $^4J_{CD}$ y $^4J_{CE}$ (alílicas) y $^5J_{AD}$ y $^5J_{AE}$ (dienílicas) del compuesto trans. En dicha figura se muestra la parte del espectro correspondiente a las resonancias de los protones H-D y H-E. En la parte superior, aparece un esquema de las líneas del espectro calculado, con una numeración arbitraria. A continuación, se muestra el espectro de resonancia simple, y los obtenidos en condiciones de doble resonancia, variando ligeramente la posición de la segunda fuente dentro de la zona correspondiente a $\{a_1\}$, multiplete a bajo campo del protón H-A (Fig. 10). En la parte inferior de la figura se muestran las coalescencias producidas en la zona de los protones H-D y H-E, por irradiación en $\{c_4\}$ (Fig. 10), multiplete a alto campo del protón H-C. Las zonas donde se observa una coalescencia se señalan con una flecha hacia arriba, indicándose además las líneas del esquema calculado que la sufren. La zona de observación puede considerarse formada por grupos de cuatro líneas, asignables a los protones H-D y H-E. Designaremos por d_{1a} , d_{1b} , d_{2a} y d_{2b} los grupos correspondientes al protón H-D con centro en 304,8, 302,6, 288,0 y 285,0 Hz respectivamente (Fig. 10) y por e_{1a} , e_{1b} , e_{2a} y e_{2b} los grupos del protón H-E con

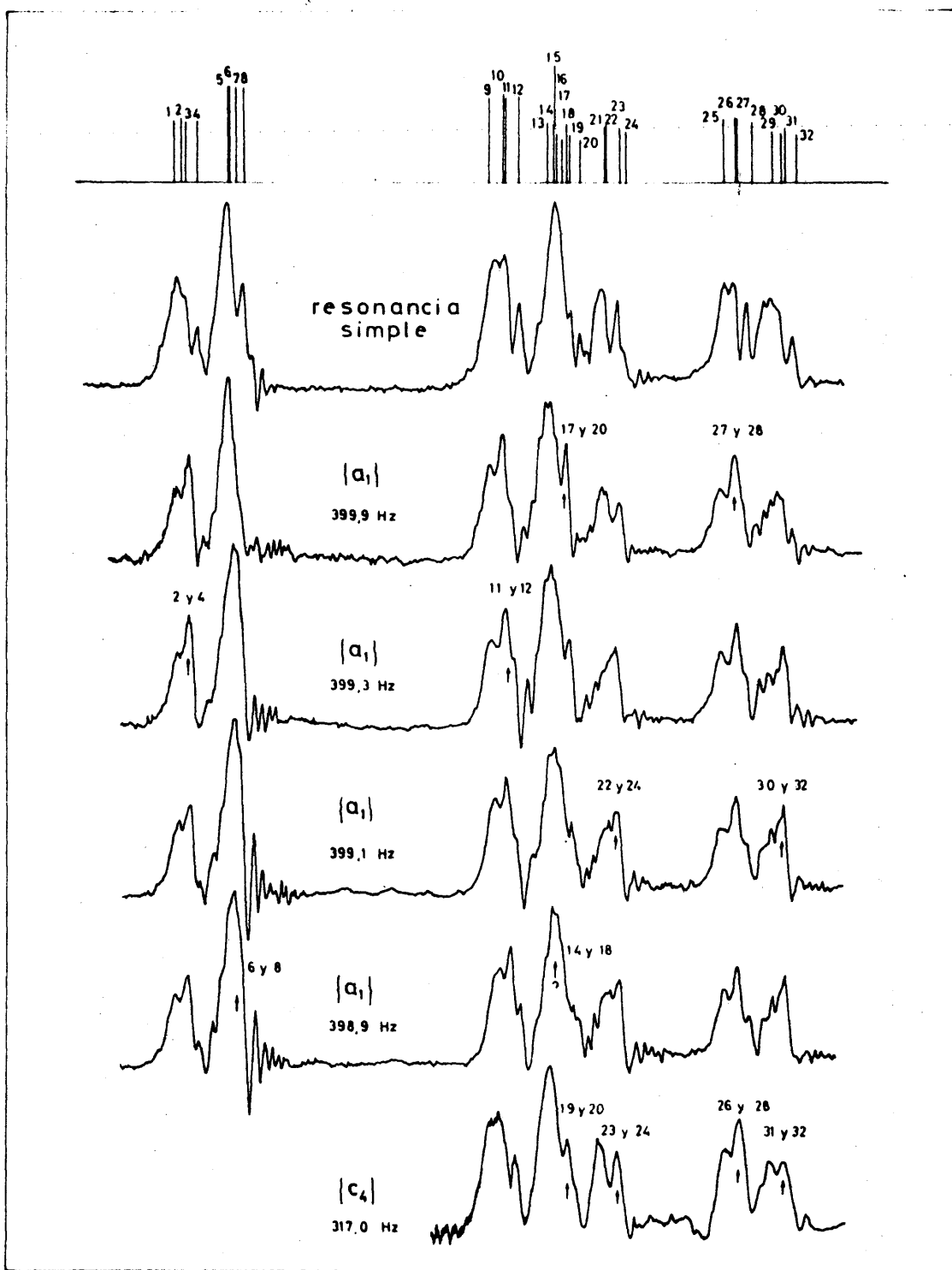


Fig.11

trans-1-Metoxi-1,3-butadieno. Determinación de los signos de los acoplamientos $2J$, $4J$ y $5J$ por doble resonancia.

centro en 290,6, 288,4, 280,8 y 278,8 Hz. Los subíndices 1 y 2 indican las líneas a bajo y alto campo respectivamente del desdoblamiento debido a los acoplamientos vecinales $^3J_{BD}$ y $^3J_{BE}$ y los subíndices a y b las líneas a bajo y alto campo de los desdoblamientos debidos al acoplamiento geminal $^2J_{DE}$. Cada uno de estos grupos está formado por cuatro líneas debido a los acoplamientos $^4J_{CD}$ y $^5J_{AD}$ del protón H-D y los $^4J_{CE}$ y $^5J_{AE}$ del protón H-E.

Por irradiación en $\{a_1\}$, grupo de líneas a bajo campo del desdoblamiento producido en el protón H-A por el acoplamiento $^3J_{AC}$, se destruyen los demás acoplamientos de este protón y se obtienen coalescencias de las tres líneas a alto campo de todos los grupos de cuatro líneas (d y e) que forman las señales de los protones H-D y H-E. Ello quiere decir que las constantes $^4J_{CD}$ y $^4J_{CE}$ tienen distinto signo que $^3J_{AC}$, y son, por tanto, negativas. Irradiando en $\{a_1\}$ con una intensidad menor que la anchura de este multiplete y variando la posición de la fuente de irradiación a intervalos de 0,2 Hz, se obtienen las coalescencias separadamente, lo que permite extraer una mayor información que la obtenida del experimento descrito. En la Fig. 11, se muestran los espectros obtenidos para las posiciones de la fuente de irradiación que se consignan. Dada la proximidad de los dobletes destruidos, junto con la coalescencia del doblete correspondiente al doblete en resonancia exacta, resulta inevitable la aparición, en otras zonas, de efectos debidos a la introducción de una segunda fuente en su caso más general (II.1.C). La existencia de líneas próximas en la zona de observación, junto con la apreciable velocidad de barrido con que se han registrado los espectros, dadas las limitaciones instrumentales, dificulta en gran medida la determinación de la posición de las líneas y su identificación con rasgos concretos del contorno experimental. A pesar de estas deficiencias, en la Fig. 11 puede observarse cómo las primeras coalescencias que aparecen, con la segunda fuente situada en el extremo a bajo

campo de $\{a_1\}$, son las correspondientes a d_{2a} y e_{2a} , después las de d_{1a} y e_{1a} , a continuación d_{2b} y e_{2b} y, por último, cuando la segunda fuente está situada en el extremo a alto campo de $\{a_1\}$, se producen las coalescencias correspondientes a d_{1b} y e_{1b} . El hecho de que las coalescencias aparezcan antes en d_{2a} , e_{2a} , d_{1a} y e_{1a} que en d_{2b} , e_{2b} , d_{1b} y e_{1b} , lo que resulta evidente de la comparación de la serie de espectros obtenida, demuestra que tanto $^5J_{AD}$ como $^5J_{AE}$ tienen el mismo signo que $^2J_{DE}$, es decir, son todas positivas, pues, como se describirá posteriormente, las constantes dieléctricas resultan tener este signo por comparación con la constante vecinal $^3J_{AC}$.

Aunque de una forma no tan evidente como en el caso anterior, también es posible determinar que las coalescencias se producen antes en los multipletes d_{2a} y e_{2a} que en d_{1a} y e_{1a} y análogamente para los d_{2b} y e_{2b} con respecto a d_{1b} y e_{1b} , con lo que se demuestra que el signo de $^4J_{AB}$ es distinto que el de $^3J_{BD}$ y $^3J_{BE}$, y resulta ser, por tanto, negativa.

Por irradiación en $\{c_4\}$, con intensidad suficiente para destruir $^4J_{CD}$ y $^4J_{CE}$ simultáneamente, se observan coalescencias (Fig. 11, parte inferior) en la parte a alto campo de d_{2a} , d_{2b} , e_{2a} y e_{2b} , lo que indica que tanto $^5J_{AD}$ como $^5J_{AE}$ tienen el mismo signo que $^3J_{AC}$, siendo, por tanto, negativas las primeras y positiva la última. Esta serie de experimentos básicos, útiles para determinar el signo de todas las constantes de acoplamiento entre protones olefínicos se completó con otros experimentos adicionales, tales como irradiación en $\{a_2\}$ y en $\{c_1\}$ en la modalidad de irradiación completa y en la de barrido progresivo de la segunda fuente. Las coalescencias observadas en la zona de los protones H-D y H-E confirmaron en todos los casos, la asignación de signos propuesta.

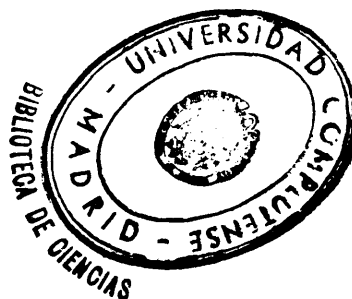
El signo de ${}^4J_{AB}$ no queda determinado de una manera tan convincente como el de las restantes constantes de acoplamiento. Con objeto de aportar información independiente a la procedente de los experimentos de doble resonancia, se estudió el efecto sobre los espectros de variaciones en la magnitud y signo de ${}^4J_{AB}$. Para ello, se calcularon dos espectros adicionales, uno con ${}^4J_{AB} = 0$ y otro con ${}^4J_{AB} = 0,67$ Hz, utilizando en ambos casos, para el resto de los parámetros, los valores dados en la última columna de la Tabla II. La parte más afectada es, naturalmente, la de los protones H-A y H-B, donde los dobletes debidos al acoplamiento entre ambos protones, presentan distinta separación según sea el valor de ${}^4J_{AB}$, lo que permite determinar el signo de esta constante. El efecto más acusado aparece en las líneas del doblete b_1 (a alto campo del protón H-B). Para los valores de ${}^4J_{AB}$ utilizados, las posiciones y separaciones de estas líneas son las siguientes:

${}^4J_{AB}$ (Hz)	Posición de las líneas en b_1 (Hz)		Separación
- 0,67	352,91	352,79	0,12
0	353,11	352,58	0,53
0,67	353,42	352,23	1,19
	Separación observada		0,13

En el cuadro anterior puede verse que el signo válido para esta constante es el negativo. La relación relativa entre las intensidades de las líneas componentes de dicho doblete, que se invierte con el cambio de signo, es una prueba adicional de que ${}^4J_{AB}$ es negativa.

Los signos de las constantes de acoplamiento $^4J_{AX}$ y $^5J_{CX}$ se determinaron por desacoplamiento selectivo. En la Fig. 5 se muestra la señal de los protones del grupo $-OCH_3$ (H_X) en resonancia simple, y la señal resultante cuando se irradia en $\{a_1\}$, $\{a_2\}$, $\{c_1\}$ y $\{c_4\}$. Junto a las señales correspondientes aparecen los diagramas de líneas componentes, de entre las alternativas existentes, que mejor concuerdan con los contornos observados. Al irradiar en $\{a_1\}$, parte a bajo campo del multiplete correspondiente al protón H-A, se obtiene una coalescencia en la parte a alto campo de los protones H-X, lo que indica que $^5J_{CX}$ es de distinto signo que $^3J_{AC}$ y, por tanto, negativa. Ello se confirma al irradiar en $\{a_2\}$ y obtener una coalescencia en la parte a bajo campo de H-X.

La determinación de la posición de la coalescencia, relativa al centro de la señal de H_X , cuando se irradia en $\{c_1\}$ o en $\{c_4\}$ no es tan clara como en el caso anterior. Dado que en este caso se irradia sólo la mitad de cada uno de los grupos de líneas que el desdoblamiento $^3J_{AC}$ origina en el protón H-C, sólo cabe esperar la coalescencia, en el protón H-X, para la mitad de intensidad de uno de los dobletes, mientras que en el caso anterior se producía la coalescencia del doblete completo. A partir de la comparación entre el espectro de resonancia simple, del resultante al irradiar en el protón H-A, y del correspondiente al irradiar en H-C, considerado este último como intermedio entre los anteriores, así como del análisis del contorno resultante de la superposición de líneas muy próximas en relación con la dirección de barrido, es posible determinar la posición relativa de las coalescencias y confirmar que corresponden a las señaladas en los diagramas de la Fig. 5. Dichos diagramas son los que se obtienen cuando $^4J_{AX}$ es de distinto signo que $^3J_{AC}$ y, por tanto, negativa.



II.3.C Descomposición espectral

En I.7 se ha descrito la aplicación del programa NMROV a la descomposición espectral de los contornos del espectro del trans-1-metoxi-1,3-butadieno, que se ilustra en la Fig. 7, en la que, junto con los contornos experimentales, aparecen los calculados y los correspondientes diagramas de líneas. Con análogas características a las allí descritas, se llevó a cabo la descomposición espectral del espectro completo para dos registros obtenidos en los dos sentidos de barrido, tomando las líneas correspondientes a los protones H-D y H-E como singletes y las de los restantes protones como cuartetes de constante de acoplamiento ajustable, y la misma para todas las líneas de un contorno dado. A partir de las frecuencias de los centros de los cuartetes se llevó a cabo un análisis completo, con asignación total, del sistema ABCDE y, utilizando las frecuencias e intensidades del espectro correspondiente a los parámetros ajustados, se repitió la descomposición espectral con líneas standard de distinta forma para los barridos directo e inverso y no imponiendo otras restricciones que la igualdad de la constante de acoplamiento para todas las líneas de un contorno dado. Con los resultados obtenidos de esta segunda descomposición, se repitió el análisis espectral asignándose las 80 transiciones calculadas a las 80 líneas medidas. Los valores de los parámetros magnéticos resultantes aparecen en la última columna de la Tabla II. Los errores de ajuste de los desplazamientos químicos son de 0,005 Hz y los de las constantes de acoplamiento de 0,006 Hz y ninguno de los coeficientes de correlación es, en valor absoluto, mayor de 0,04. La concordancia entre los espectros calculado y observado puede apreciarse en la Tabla III. La desviación media de las frecuencias es de 0,01 Hz; y la de intensidades normalizadas de 0,1; las desviaciones máximas son de 0,06 Hz y 0,3, respectivamente. La concordancia de las intensidades no es tan buena como la obte-

T A B L A III

Espectros calculado y observado y transiciones
 asignadas para el trans-1-metoxi-1,3-butadieno.
 (descomposición espectral con programa NMROV)

TRANSICION	ν_O	ν_C	$\nu_O - \nu_C$	A_O	A_C	$A_O - A_C$
25 - 29	277,91	277,92	-0,01	0,8	0,8	0,0
31 - 32	278,48	278,49	-0,01	0,9	0,8	0,1
11 - 18	278,66	278,67	-0,01	0,7	0,8	-0,1
21 - 27	279,02	279,03	-0,01	0,8	0,8	0,0
16 - 24	279,89	279,89	0,00	1,1	1,0	0,1
5 - 10	280,49	280,53	-0,04	1,1	1,0	0,1
26 - 30	280,60	280,58	0,02	1,0	1,0	0,0
14 - 20	281,12	281,13	-0,01	0,9	1,0	-0,1
24 - 29	285,26	285,26	0,00	0,8	0,8	0,0
30 - 32	285,59	285,59	0,00	0,9	0,8	0,1
10 - 18	286,23	286,21	0,02	0,9	0,8	0,1
20 - 27	286,26	286,25	0,01	0,7	0,8	-0,1
16 - 25	287,24	287,22	0,02	0,7	0,7	0,0
26 - 31	287,70	287,68	0,02	0,9	0,8	0,1
13 - 19	287,88	287,87	0,01	0,8	0,9	-0,1
5 - 11	288,08	287,07	0,01	0,7	0,7	0,0
14 - 21	288,35	288,35	0,00	0,7	0,8	-0,1
23 - 28	288,37	288,38	-0,01	1,2	0,9	0,3
3 - 7	288,46	288,40	0,06	0,7	0,9	-0,2
9 - 17	288,71	288,71	0,00	0,9	0,9	0,0
6 - 12	289,88	289,87	0,01	1,3	1,3	0,0
1 - 2	290,42	290,44	-0,02	1,0	1,3	-0,3
15 - 22	290,54	290,54	0,00	1,5	1,4	0,1
4 - 8	291,02	291,02	0,00	1,3	1,4	-0,1
12 - 19	301,96	301,98	-0,02	1,5	1,5	0,0
22 - 28	302,32	302,33	-0,01	1,4	1,5	-0,1
2 - 7	302,63	302,66	-0,03	1,2	1,5	-0,3

T A B L A III (continuación)

TRANSICION	ν_O	ν_C	$\nu_O - \nu_C$	A_O	A_C	$A_O - A_C$
8 - 17	302,72	302,73	-0,01	1,8	1,5	0,3
6 - 13	303,96	303,98	-0,02	1,0	1,0	0,0
15 - 23	204,49	304,49	0,00	1,0	1,0	0,0
1 - 3	304,70	304,70	0,00	0,9	1,0	-0,1
4 - 9	305,04	305,03	0,01	0,9	1,0	-0,1
16 - 26	316,39	316,42	-0,03	0,8	0,8	0,0
25 - 31	316,86	316,87	-0,01	0,6	0,6	0,0
24 - 30	317,12	317,11	0,01	0,8	0,7	0,1
29 - 32	317,44	317,44	0,00	0,4	0,5	-0,1
6 - 15	326,60	326,60	0,00	1,0	0,9	0,1
13 - 23	327,12	327,12	0,00	1,1	1,0	0,1
12 - 22	327,28	327,27	0,01	0,8	0,9	-0,1
19 - 28	327,63	327,63	0,00	1,2	1,1	0,1
5 - 14	328,96	328,95	0,01	1,2	1,0	0,2
11 - 21	329,25	329,23	0,02	0,7	0,8	-0,1
10 - 20	329,56	329,55	0,01	1,0	0,9	0,1
18 - 27	329,58	329,59	-0,01	0,5	0,6	-0,1
1 - 4	339,15	339,15	0,00	1,4	1,4	0,0
3 - 9	339,49	339,48	0,01	1,5	1,6	-0,1
2 - 8	339,73	339,72	0,01	1,3	1,5	-0,2
7 - 17	339,76	339,78	-0,02	1,8	1,8	0,0
17 - 27	352,79	352,79	0,00	2,3	2,0	0,3
28 - 32	352,92	352,91	0,01	1,4	1,7	-0,3
9 - 21	362,45	362,47	-0,02	1,5	1,4	0,1
23 - 31	362,78	362,80	-0,02	1,1	1,3	-0,2
7 - 18	362,97	362,98	-0,01	0,7	0,8	-0,1
19 - 29	363,09	363,10	-0,01	1,2	1,1	0,1
8 - 20	369,26	369,26	0,00	1,1	1,1	0,0
22 - 30	369,65	369,65	0,00	1,0	1,0	0,0
3 - 11	372,71	372,72	-0,01	0,7	0,7	0,0

T A B L A III (continuación)

TRANSICION	ν_O	ν_C	$\nu_O - \nu_C$	A_O	A_C	$A_O - A_C$
13 - 25	373,01	373,04	-0,03	0,9	0,9	0,0
4 - 14	379,17	379,15	0,02	0,9	0,9	0,0
2 - 10	379,46	379,43	0,03	0,5	0,5	0,0
15 - 26	379,62	379,61	0,01	0,7	0,8	-0,1
12 - 24	379,86	379,82	0,04	0,8	0,8	0,0
17 - 28	386,46	386,46	0,00	1,1	1,2	-0,1
27 - 32	386,55	386,57	-0,02	1,4	1,2	0,2
9 - 23	386,81	386,79	0,02	1,0	1,2	-0,2
8 - 22	386,85	386,85	0,00	1,3	1,2	0,1
21 - 31	387,10	387,11	-0,01	1,2	1,2	0,0
20 - 30	387,23	387,24	-0,01	1,1	1,2	-0,1
4 - 15	387,34	387,32	0,02	1,0	1,2	-0,2
14 - 26	387,79	387,78	0,01	1,3	1,2	0,1
1 - 5	389,34	389,35	-0,01	0,4	0,4	0,0
6 - 16	389,79	389,80	-0,01	0,7	0,7	0,0
7 - 19	398,62	398,61	0,01	0,9	0,8	0,1
18 - 29	398,74	398,73	0,01	0,9	0,8	0,1
3 - 13	399,12	399,15	-0,03	0,6	0,8	-0,2
2 - 12	399,29	399,29	0,00	0,8	0,9	-0,1
11 - 25	399,49	399,47	0,02	1,0	0,8	0,2
10 - 24	399,67	399,68	-0,01	1,0	0,8	0,2
1 - 6	399,84	399,87	-0,03	0,6	0,9	-0,3
5 - 16	400,33	400,32	0,01	0,9	0,7	0,2
Desviaciones medias			0,01			0,1

ν_O , frecuencias observadas (Hz a partir de TMS interno);

ν_C , frecuencias calculadas; A_O , intensidades observadas (intensidad total de la señal de un protón = 16); A_C =intensidades calculadas.

Disolución \sim 0,9 f.m. en TMS; espectro obtenido a 60 MHz.

nida para las frecuencias, debido en primer lugar, al mayor error de medida. Las desviaciones mayores corresponden a parejas de líneas muy próximas, de separación menor de 0,2 Hz, compensándose el incremento de intensidad de una de ellas con el descenso de la de su pareja. Esto está de acuerdo con la poca exactitud de las medidas de intensidades en estos casos, debido a la gran correlación de las intensidades, que se hace patente en la descomposición espectral. Las medidas de las intensidades vienen también afectadas por otros factores, como, por ejemplo, el hecho de que la descomposición de los contornos espectrales correspondientes a los protones H-A, H-B y H-C se haya realizado en cuartetos de constante de acoplamiento ajustable, pero la misma para todas las líneas de un contorno dado, cuando en realidad los cálculos revelan que puede haber diferencias de hasta 0,01 Hz. La hipótesis de que todas las líneas descompuestas hayan de tener la misma anchura media, se ha mostrado, sin embargo, válida. De todos modos, existen desviaciones que claramente no son debidas al error de medida y cuya explicación ha de buscarse en que el cálculo de intensidades no es plenamente satisfactorio.

Para cada contorno analizado, las constantes de acoplamiento medidas para ambos sentidos de barrido difieren en una cantidad menor a 0,02 Hz. Este límite tampoco es sobrepasado por las diferencias encontradas entre las constantes de acoplamiento de las líneas pertenecientes a los distintos contornos de un protón dado. Los valores promediados dan para ${}^4J_{AX}$ el valor 0,343 Hz, para ${}^6J_{BX}$ el valor de 0,113 Hz y para ${}^5J_{CX}$ el valor de 0,282 Hz. Tomando ${}^4J_{AX}$ y ${}^5J_{CX}$ como negativas, se calcularon dos espectros, uno con ${}^6J_{BX}$ positiva y otro con el signo negativo, y se estudió cómo afectaba este cambio de signo a los desdoblamientos de las líneas correspondientes a los protones H-A, H-B y H-C. Desgraciadamente, las diferencias obtenidas son menores que el error expe-

rimental, por lo que la determinación del signo de ${}^6J_{BX}$ no es posible de una manera rotunda, si bien los resultados experimentales están más acordes con un signo positivo para dicha constante. Si ${}^6J_{BX}$ es positiva, los valores medios de los desdoblamientos de las líneas del protón H-B y de las del protón H-C son inferiores en 0,01 Hz al valor de las respectivas constantes de acoplamiento, mientras que si ${}^6J_{BX}$ se toma como negativa, dichos valores medios difieren del valor de las constantes de acoplamiento en una cantidad menor a 0,04 Hz. Entre los resultados experimentales favorables al signo positivo de ${}^6J_{BX}$, se encuentra el hecho de que, para dicho signo, el desdoblamiento de la línea a 352,79 Hz es 0,01 Hz menor que el de la línea a 352,92 Hz, mientras que en caso contrario, el desdoblamiento de la segunda es 0,005 Hz mayor que el de la primera. Si en el ajuste del contorno de ambas líneas se deja que ambos desdoblamientos sean distintos, los resultados que se obtienen concuerdan con la primera alternativa, si bien no hay un notorio descenso en la suma de cuadrados de residuos con respecto a cuando ambas se mantienen iguales. Otros calculos de este tipo, para líneas de un mismo contorno, así como la comparación de las diferencias calculadas para los dos signos de ${}^6J_{BX}$ y las observadas entre desdoblamientos medios de diversos contornos, no conducen a resultados concluyentes, o, en último caso, favorecen ligeramente la elección del signo positivo para ${}^6J_{BX}$.

II.4 ACIDOS BENZOICO Y TOLUICOS

II.4.A Características generales.

Recientemente, se han obtenido valores precisos de los parámetros magnéticos nucleares del benceno y de muchos de sus derivados monosustituídos, habiéndose establecido una serie de correlaciones entre dichos parámetros y algunas magnitudes físicas moleculares. La predicción de los parámetros de derivados del benceno puede hacerse actualmente con una exactitud apreciable, por lo que resulta relativamente fácil la obtención de parámetros de prueba. En las referencias 31-33, y en las en ellas citadas, puede encontrarse la mayor parte de los datos obtenidos. Para derivados monosustituídos del benceno, se han obtenido relaciones entre las constantes de acoplamiento y la electronegatividad del sustituyente, y entre los desplazamientos químicos y las σ de Hammett y las σ_I y σ_R de Taft. Para derivados polisustituídos se han establecido relaciones de aditividad para las constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos, a partir de los parámetros magnéticos del benceno y de los correspondientes derivados monosustituídos.

Cuando se efectuó el análisis de los espectros descritos en este capítulo, se disponía de una información considerablemente inferior a la actual, y los parámetros magnéticos no podían predecirse con tanta exactitud. Dada la complejidad de los espectros, la obtención directa de valores aproximados de los parámetros no fue factible por lo

general. Por ello, fue preciso realizar el cálculo de varios espectros, para cada compuesto analizado, con distintos valores de los parámetros de prueba, especialmente de los desplazamientos químicos relativos de los protones cuyas señales aparecen más próximas. Cuando se dispuso de espectros calculados comparables con los experimentales, se llevó a cabo la asignación espectral, extendiéndola al máximo, por aplicación de las reglas de suma de frecuencias. Los signos de las constantes de acoplamiento entre protones aromáticos se han tomado siempre positivos sin ulteriores confirmaciones. Tal manera de proceder es común en estudios análogos y su justificación reside en que, en los casos en que se han determinado los signos de dichas constantes, han resultado ser siempre positivos.

Para los cuatro compuestos estudiados en esta serie, se obtuvieron espectros de RMN de disoluciones diluidas en CCl_3D , a 60 y 100 MHz, utilizando, respectivamente, los modelos R-10 y HA-100. El espectro del ácido benzoico corresponde a un sistema AA'CC'B y los de los toluicos a sistemas ABCDX₃. Para estos últimos, los acoplamientos entre los protones $-\text{CH}_3$ y los aromáticos (acoplamientos bencílicos) son inferiores, en valor absoluto, a 1Hz, y los espectros de la zona de los protones aromáticos no están suficientemente resueltos para poder ser objeto de un análisis completo. Por irradiación de la señal de los protones del grupo $-\text{CH}_3$, se obtuvieron los espectros desacoplados, que son del tipo ABCD, y cuyo análisis proporciona los parámetros magnéticos de los protones aromáticos. Los espectros de doble resonancia obtenidos en la modalidad de barrido de frecuencia, a 60 MHz, no pueden calibrarse por el método descrito en II.1.B. Para su calibración, se tomó como frecuencia para la línea del CCl_3H la del espectro de resonancia simple y se calculó un factor de escala a partir de la diferencia entre las posiciones de dos líneas, para cuyas

frecuencias se tomaron los valores correspondientes al espectro obtenido en la modalidad de barrido de campo. Excepto para el ácido para-toluico, los espectros obtenidos a 60 MHz difieren notoriamente de los de 100 MHz, a los que corresponden las figuras, debido a que, en el primer caso, el carácter complejo del espectro se hace más acusado al disminuir la relación entre los desplazamientos químicos relativos y las correspondientes constantes de acoplamiento.

Tanto el espectro del ácido benzoico, (AA'CC'B), como el espectro desacoplado del para-toluico, (AA'BB'), presentan equivalencia de pares de protones, debido a la simetría molecular, lo que se traduce en que los niveles de energía aparecen divididos en dos grupos, sin que exista ninguna transición entre ambos. En estos casos, el espectro puede considerarse formado por la superposición de dos subespectros asignables, cada uno, a una especie de simetría. El cálculo de los niveles de energía se lleva a cabo con el programa NMREN, haciendo nulo uno de los niveles de cada especie, escogido arbitrariamente. Aplicando las reglas de suma de trazas (7), pueden obtenerse, a partir de estos niveles, los valores de los niveles verdaderos. El programa NMRIT iterativo no tiene en cuenta la identidad de los parámetros exigida por la simetría molecular, por lo que, a partir de un cierto número de ciclos iterativos, mejora el ajuste entre niveles observados y calculados a costa de hacer ligeramente diferentes a los parámetros que, por simetría, habían de ser iguales.

Para los espectros de resonancia simple registrados a 100 MHz, se efectuó la descomposición espectral para dos espectros de cada compuesto, registrados en los dos sentidos de barrido, y cuyas ordenadas se midieron a intervalos de 0,07 Hz, previa ampliación óptica de los espectros ori-

ginales. El espectro del ácido benzoico se descompuso en líneas simples y los de los toluicos en cuartetos. Esto último puede justificarse de acuerdo con los resultados de los cálculos de los espectros ABCDX para estos compuestos, que se realizaron con los parámetros obtenidos del análisis de los espectros desacoplados (ABCD) y tomando $^4J = ^6J = -0,6\text{Hz}$ y $^5J = 0,4\text{Hz}$ como valores de prueba para los acoplamientos bencílicos (34 y 35). Comparando los espectros así calculados con los de los sistemas ABCD correspondientes, puede deducirse que cada línea de éstos se transforma en un cuarteto para el sistema ABCDX₃. Los centros e intensidades de los cuartetos coinciden con los de sus líneas origen. Dado el carácter complejo de los espectros, los cuartetos no pueden, con frecuencia, asignarse a protones concretos y la separación entre sus líneas no corresponde a la magnitud de los acoplamientos bencílicos. Si se realizan cálculos con distintos valores de los acoplamientos bencílicos, se deduce que, en muchos casos, la separación entre las líneas es la misma para grupos de cuartetos asignables a protones dados, por lo que, en los ajustes, se impuso la condición, cuando esto ocurre, de que dicha separación fuese la misma. En la descomposición espectral, se utilizaron, como parámetros iniciales, los centros, intensidades y separaciones de líneas de los cuartetos obtenidos a partir de los cálculos anteriormente descritos. Los valores finales obtenidos para las separaciones entre líneas sucesivas de los cuartetos se utilizaron para obtener los valores de los acoplamientos bencílicos.

II.4.B Acido benzoico

En las Fig. 4 y 12 se muestra el espectro de RMN del ácido benzoico, 3,0% fracción molar en CCl₃D, a 100MHz

y 0,4 Hz/seg de velocidad de barrido. En la Fig. 4 aparecen las señales de los protones H-3, H-4 y H-5 y en la Fig. 12 las de los protones H-2 y H-6. El espectro a 60 MHz se obtuvo de una disolución 3,8% fracción molar en CCl_3D , a una velocidad de 0,3 Hz/seg. En la Tabla IV se dan los valores de los parámetros, junto con sus errores de ajuste y matriz de correlación, obtenidos del análisis a 60 MHz. En dicha Tabla aparecen también los parámetros y errores de ajuste obtenidos del análisis a 100 MHz, que se efectuó con descomposición espectral con objeto de obtener valores de garantía para las posiciones de líneas que solapan.

En el espectro a 60 MHz, se midieron 48 líneas, a las que se asignaron 59 transiciones de las 63 calculadas de intensidad normalizada mayor que 0,1. El cálculo de los niveles de energía se efectuó utilizando el programa NMREN y las reglas de suma de trazas. El programa NMRIT convergió aceptablemente, introduciendo diferencias en la cuarta cifra decimal para parámetros iguales por simetría. Estas diferencias son notoriamente inferiores al error de ajuste. En la Tabla IV, primera columna, puede apreciarse cómo $^4J_{\text{oo}}$ y $^4J_{\text{mm}}$ presentan un error de ajuste superior al del resto de los parámetros, así como que su coeficiente de correlación (triángulo inferior de la matriz) es el mayor de los obtenidos. El coeficiente de correlación entre ν_m y ν_p ($\nu_m - \nu_p / ^3J_{\text{mp}} = 1,1$) es de 0,45 y también aparecen coeficientes de correlación elevados entre $^3J_{\text{om}}$, $^5J_{\text{om}}$ y $^4J_{\text{op}}$. La desviación media entre las frecuencias de las líneas observada y calculadas es de 0,08 Hz y la concordancia cualitativa entre las respectivas intensidades es satisfactoria.

Para el espectro obtenido a 100 MHz, se llevó a cabo la descomposición espectral, utilizando como parámetros iniciales las frecuencias e intensidades del espectro calculado con los parámetros obtenidos a 60 MHz y los resultan-

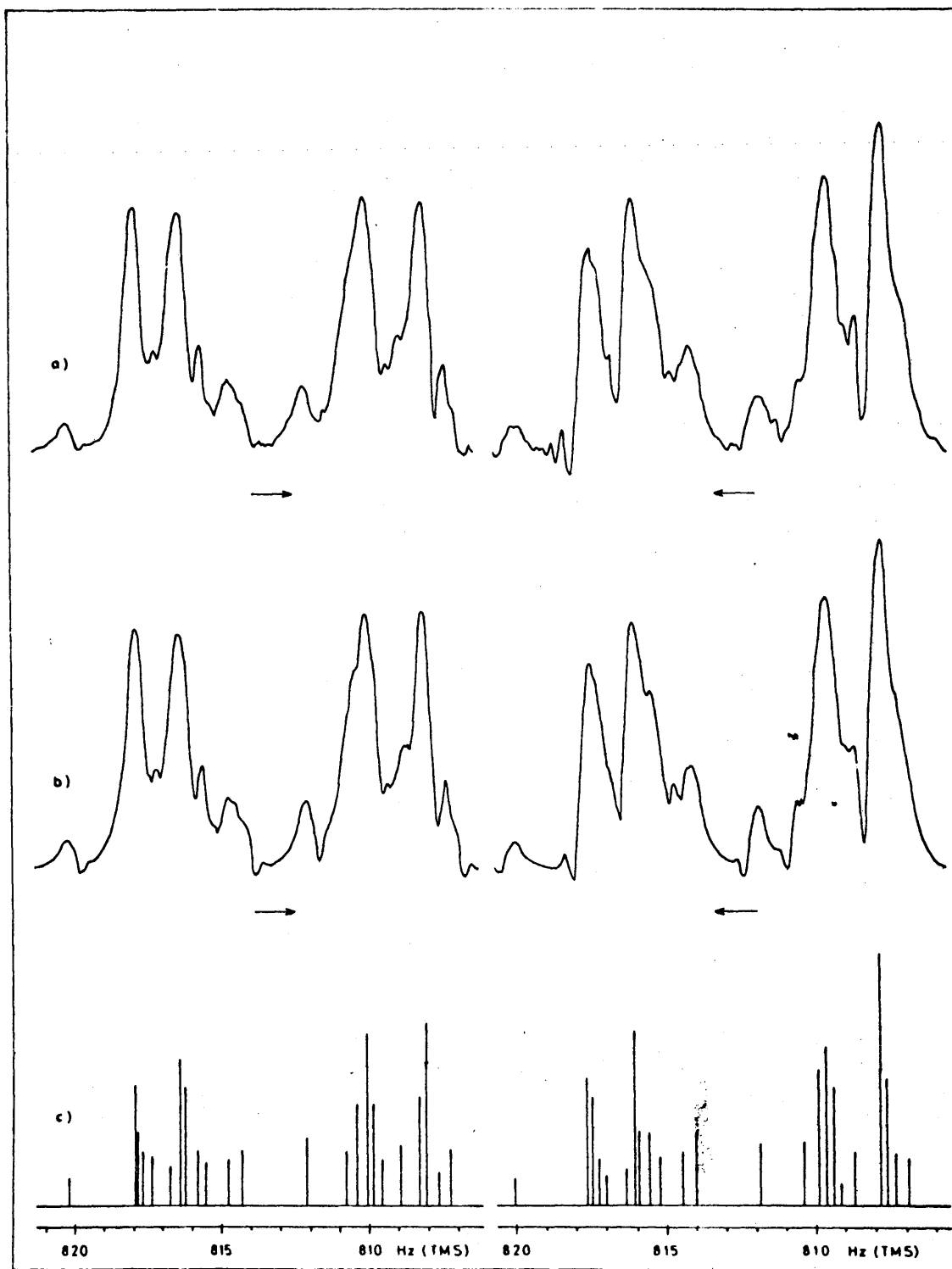


Fig.12

Acido benzoico, protones en orto: a) espectros de resonancia simple. b) contornos calculados. c) diagramas de líneas correspondientes a los contornos calculados.

T A B L A IV

Parámetros magnéticos de los ácidos benzoico y para-toluico
(60 y 100 MHz; δ , ppm a partir del TMS; J, Hz)

	Acido benzoico		Acido <u>para</u> -toluico	
	60 MHz	100 MHz	60 MHz	100 MHz
$\delta_0 = \delta_2 = \delta_6$	8,1286 (3)	8,1257 (2)	8,0039 (5)	8,0066 (1)
$\delta_m = \delta_3 = \delta_5$	7,4613 (3)	7,4670 (2)	7,2635 (5)	7,2651 (1)
$\delta_p = \delta_4$	7,5973 (3)	7,6002 (2)	-	2,423 (2) *
$^3J_{om} = J_{23} = J_{56}$	7,79 (2)	7,90 (2)	8,06 (5)	8,01 (3)
$^4J_{op} = J_{24} = J_{46}$	1,33 (2)	1,29 (2)	-	0,34 (5) *
$^5J_{om} = J_{25} = J_{36}$	0,61 (2)	0,59 (2)	0,57 (5)	0,53 (2)
$^4J_{oo} = J_{26}$	1,99 (7)	1,86 (9)	1,87 (9)	1,89 (3)
$^3J_{mp} = J_{34} = J_{45}$	7,44 (2)	7,36 (2)	-	-0,67 (5) *
$^4J_{mm} = J_{35}$	1,39 (7)	1,46 (9)	1,89 (9)	1,87 (3)

Entre paréntesis: errores de ajuste en la última cifra.

*: parámetros que se refieren al $-\text{CH}_3$, con errores totales.

Matriz de correlación entre parámetros magnéticos

Acido benzoico a 60 MHz: triángulo inferior

Acido para-toluico a 100 MHz: triángulo superior

	ν_o	ν_m	ν_p	$^3J_{om}$	$^4J_{op}$	$^5J_{om}$	$^4J_{oo}$	$^3J_{mp}$	$^4J_{mm}$
ν_o	1,00	0,01	-	0,00	-	0,00	-0,23	-	-0,24
ν_m	0,05	1,00	-	0,00	-	0,00	-0,25	-	-0,26
ν_p	-0,02	0,45	1,00	-	-	-	-	-	-
$^3J_{om}$	0,04	0,14	-0,03	1,00	-	0,62	-0,21	-	-0,21
$^4J_{op}$	-0,02	0,17	0,13	0,32	1,00	-	-	-	-
$^5J_{om}$	0,05	0,00	0,03	0,51	0,34	1,00	-0,21	-	-0,21
$^4J_{oo}$	-0,11	-0,18	-0,17	-0,17	-0,19	-0,17	1,00	-	0,72
$^3J_{mp}$	0,02	0,29	-0,08	0,01	0,23	0,07	-0,22	1,00	-
$^4J_{mm}$	-0,11	-0,29	-0,18	-0,18	-0,22	-0,18	0,84	-0,10	1,00

tes del análisis del sistema C_2B que resulta al irradiar el centro de la señal de los protones H-2 y H-6 (Fig. 4). El sistema resultante puede analizarse directamente y proporciona unos valores de $(\nu_p - \nu_m) = 13,3 \text{ Hz}$ y $^3J_{mp} = 7,5 \text{ Hz}$. En la descomposición espectral, se utilizó la misma línea standard para ambos sentidos de barrido, invirtiendo en su caso la escala de abcisas. La línea standard se obtuvo a partir de líneas aisladas del espectro. En la Fig. 12 se compara el contorno experimental de las señales de los protones H-2 y H-6 con el ajustado, para ambos sentidos de barrido. La excelente concordancia obtenida entre ambos contornos no se mantiene, hasta ese punto, cuando se comparan los diagramas de líneas para los dos sentidos de barrido, especialmente en lo que se refiere a las intensidades de las líneas. Los resultados son menos exactos que los obtenidos para el trans-1-metoxi-1,3-butadieno, lo que es explicable dadas las diferencias entre ambas descomposiciones espectrales. Frente al espectro de una disolución concentrada, de buena relación señal/ruido, se descompone ahora el de una disolución diluida de baja relación señal/ruido, registrada a una velocidad cuatro veces superior, y cuyas líneas presentan una anchura media dos veces mayor y parecen estar distorsionadas por efectos de saturación. A esto ha de añadirse que el intervalo de abcisas a que se midieron las ordenadas es dos veces mayor, y la línea standard, obtenida de líneas débiles del espectro, no estaba tan bien definida como en el caso del trans-1-metoxi-1,3-butadieno.

En la descomposición espectral, se incluyeron las 65 líneas calculadas que presentan intensidad apreciable, y, de ellas, se utilizaron 62 en el cálculo de niveles de energía. El NMRIT iterativo convergió aceptablemente hasta la iteración n° 10, a la que corresponden los valores de los parámetros que se dan en la Tabla IV. A partir de

dicha iteración, el ajuste mejoró a costa de hacer diferentes los valores de los parámetros iguales por simetría. Los errores de ajuste y la matriz de correlación son muy similares a los obtenidos a 60 MHz, reduciéndose a 0,22 el coeficiente de correlación entre ν_p y ν_m ($\nu_p - \nu_m / {}^3J_{pm} = 1,8$). La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,08 Hz y la concordancia de intensidades es cualitativamente aceptable, si bien, cuantitativamente, las diferencias encontradas para algunas líneas son superiores al error experimental.

Como valores de las constantes de acoplamiento, se tomará la media de las obtenidas a ambas frecuencias, y su error total puede evaluarse en 0,1 Hz excepto los correspondientes a ${}^4J_{OO}$ y ${}^4J_{mm}$ que son probablemente superiores. Para los desplazamientos químicos se tomarán los obtenidos a 100 MHz, con un error total de 0,5 Hz (0,005 ppm).

II.4.C Acido para-toluico

En la Fig. 13 se muestra el espectro de RMN de los protones aromáticos del ácido para-toluico, en disolución 1,5% fracción molar en CCl_3D , obtenido a 100 MHz, con una velocidad de barrido de 0,2 Hz/seg. Debajo del espectro de resonancia simple, aparece el de doble resonancia, obtenido por irradiación de la señal debida al grupo $-CH_3$. El espectro desacoplado a 60 MHz se obtuvo de una disolución 1,8% fracción molar, a una velocidad de 0,5 Hz/seg. En la Tabla IV aparecen los parámetros, y sus errores de ajuste, obtenidos del análisis de los espectros desacoplados para ambas frecuencias de barrido, junto con la matriz de correlación (triángulo superior de la matriz), para los parámetros obtenidos a 100 MHz.

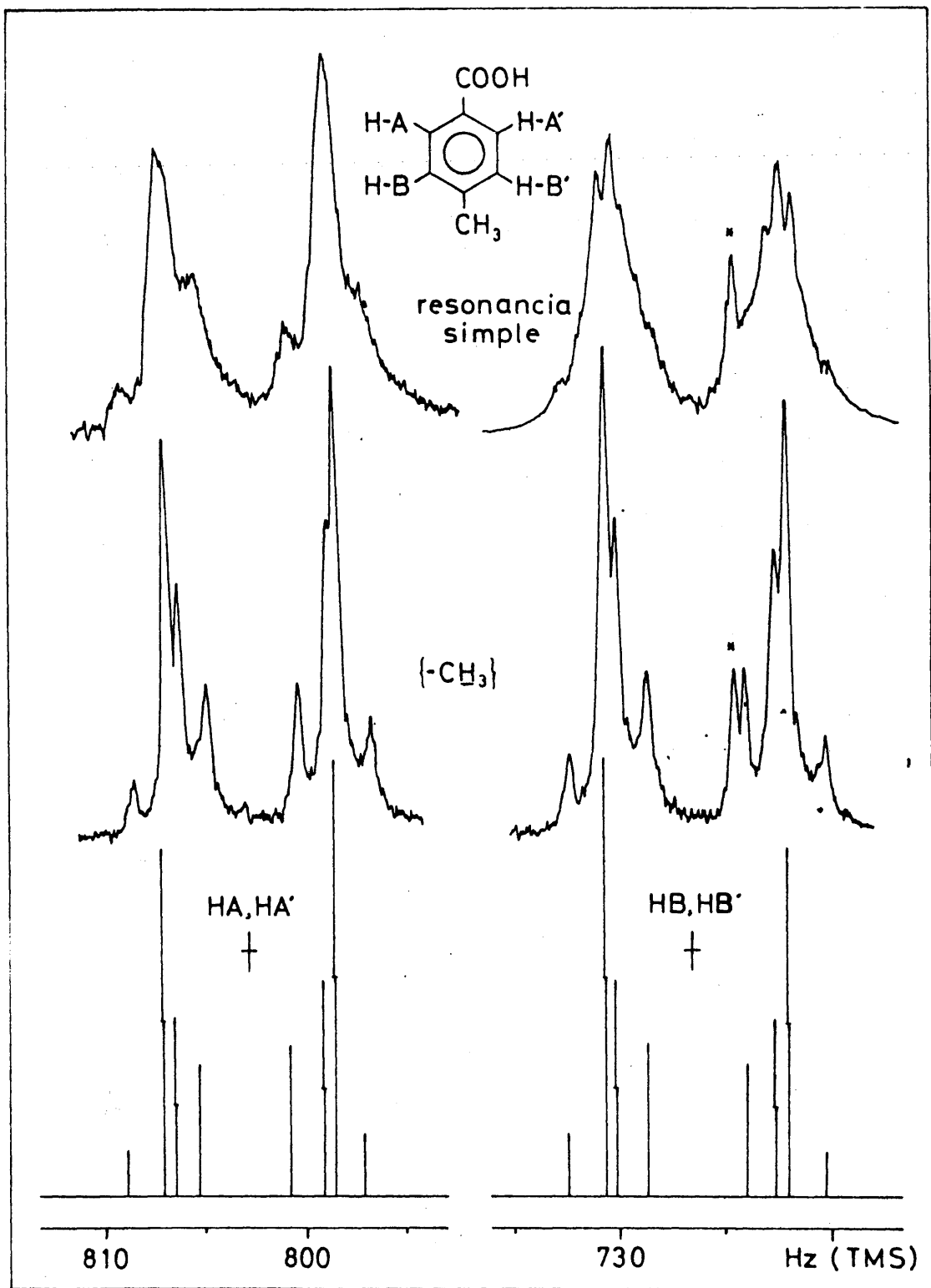


Fig. 13

Acido *para*-Metil-benzoico, protones aromáticos. Espectros de resonancia simple y desacoplando los protones -CH₃. Espectro calculado para el sistema AA'BB'.

Para ambas frecuencias, se midieron experimentalmente 16 líneas, a los que se asignaron 24 transiciones calculadas. Se calcularon los niveles de energía utilizando el programa NMREN y las reglas de suma de trazas. El NMRIT convergió satisfactoriamente, introduciendo diferencias en la cuarta cifra decimal para parámetros iguales por simetría, muy inferiores, por tanto, a los errores de ajuste, que pueden apreciarse en la Tabla IV. Los errores de ajuste son superiores para el análisis a 60 MHz, de acuerdo con una menor exactitud de las posiciones de las líneas, consecuencia de la menor sensibilidad del espectrómetro y mayor velocidad de barrido. Las constantes $^4J_{OO}$ y $^4J_{mm}$ presentan los mayores errores de ajuste y el más elevado coeficiente de correlación. También presentan un coeficiente de correlación alto las constantes $^3J_{Om}$ y $^5J_{Om}$. Los errores de ajuste y matriz de correlación presentan rasgos comunes a los obtenidos para el ácido benzoico. La desviación media entre las frecuencias de las líneas calculadas y observadas es de 0,03 Hz a 100 MHz y 0,07 Hz a 60 MHz. La concordancia de intensidades entre los espectros calculado y observado es satisfactoria, como puede apreciarse en la Fig. 13.

El espectro desacoplado es simétrico respecto al centro de las señales y es invariante, en lo que a posición e intensidad de las líneas se refiere (36), al intercambio de $^4J_{OO}$ por $^4J_{mm}$ y al de $^3J_{Om}$ por $^5J_{Om}$, por lo que las constantes de acoplamiento obtenidas del análisis no pueden, con sólo esta base, asignarse a acoplamientos concretos de protones de la molécula. La asignación de valores individuales a $^3J_{Om}$ y $^5J_{Om}$ no ofrece dificultades, dada la diferencia de magnitud existente entre acoplamientos de tipo orto y de tipo para. $^4J_{OO}$ y $^4J_{mm}$ presentan sensiblemente el mismo valor, por lo que la diferencia individual, en nuestro caso, no tiene sentido. Si los valores obtenidos hubiesen sido diferentes, la asignación hubiera podido hacerse por compara-

ración con los valores de los correspondientes derivados mo
nosustituídos, aplicando las relaciones de aditividad.

La descomposición espectral del espectro de resonancia simple a 100 MHz se llevó a cabo, de acuerdo con los cálculos de espectros AA'BB'X, en cuartetos. Estos cálculos muestran que los cuartetos de los protones H-A y H-A' presentan la misma separación de líneas, que resulta ser igual a $^5J_{AX}$, ocurriendo análogamente con los cuartetos de los protones H-B y H-B', para los que la separación de líneas es $^4J_{BX}$. Se probaron varias líneas standard con resultados poco satisfactorios, debido a la pobre relación señal/ruido del espectro y a que la señal de absorción aparece algo mezclada con la de dispersión. De los resultados de la descomposición espectral puede deducirse que $^5J_{AX} = 0,34 \pm 0,05$ Hz y $|^4J_{BX}| = 0,67 \pm 0,05$ Hz.

Como valores de los parámetros magnéticos tomaremos los obtenidos a 100 MHz, con un error total de 0,005 ppm para los desplazamientos químicos y 0,1 Hz para las constantes de acoplamiento.

II.4.D Acido orto-toluico

En la Fig. 2 se muestra el espectro de RMN de la parte aromática del ácido orto-toluico en disolución 5,8% fracción molar en CCl₃D y registrado a 100 MHz, con una velocidad de barrido de 0,2 Hz/seg. Debajo del espectro de resonancia simple aparece el de doble resonancia, obtenido por irradiación de la señal debida al grupo -CH₃. El espectro desacoplado a 60 MHz se obtuvo de una disolución en CCl₃D, 4,6% fracción molar, a una velocidad de 0,5 Hz/seg. En la Tabla V aparecen los parámetros obtenidos del análisis de los espectros

T A B L A V

Parámetros magnéticos de los ácidos orto y meta-toluicos:
Espectros a 60 y 100 MHz con desacoplamiento del grupo $-CH_3$
y de resonancia simple con descomposición espectral (D. E.)
(δ , ppm a partir del TMS; J, Hz)

	ácido <u>orto</u> -toluico			ácido <u>meta</u> -toluico		
	60 MHz	100 MHz	D.E.	60 MHz	100 MHz	D.E.
δ_2	-	-	2,661*	7,9334	7,9263	7,9296
δ_3	7,2610	7,2514	7,2514	-	-	2,402*
δ_4	7,4342	7,4240	7,4263	7,4055	7,3968	7,3984
δ_5	7,2657	7,2594	7,2594	7,3473	7,3383	7,3422
δ_6	8,0727	8,0722	8,0750	7,9217	7,9169	7,9193
J ₂₃	-	-	-0,75*	-	-	-0,68*
J ₂₄	-	-	0,38*	1,94	1,96	2,00
J ₂₅	-	-	-0,62*	0,20	0,45	0,42
J ₂₆	-	-	0,31*	1,60	1,80	1,68
J ₃₄	7,65	7,69	7,71	-	-	-0,66*
J ₃₅	1,29	1,31	1,32	-	-	0,40*
J ₃₆	0,40	0,58	0,57	-	-	-0,59*
J ₄₅	7,31	7,38	7,43	7,74	7,68	7,73
J ₄₆	1,51	1,49	1,52	1,37	1,39	1,15
J ₅₆	7,81	7,93	7,96	7,75	7,77	7,92

*: parámetros que se refieren al sustituyente $-CH_3$. Los errores se discuten en el texto.

desacoplados para ambas radiofrecuencias, junto con los obtenidos del espectro de resonancia simple con descomposición espectral.

En el espectro desacoplado a 100 MHz se midieron 35 líneas, a las que se asignaron las 37 transiciones calculadas de intensidad apreciable. Los errores de ajuste fueron de 0,0002 ppm para los desplazamientos químicos y 0,03 Hz para las constantes de acoplamiento. En la matriz de correlación, los mayores coeficientes son los que ligan a ν_3 y ν_5 ($\nu_5 - \nu_3/J_{35} = 0,6$), y a J_{36} y J_{34} , que son de 0,45 y 0,25, respectivamente. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,05 Hz y la concordancia de intensidades (Fig. 2) es aceptable, si se tiene en cuenta que el espectro analizado está obtenido en condiciones de doble resonancia.

Del espectro desacoplado a 60 MHz, se midieron 27 líneas, a las que se asignaron 34 transiciones. Los errores de ajuste fueron de 0,0005 ppm para los desplazamientos químicos y 0,05 Hz para las constantes de acoplamiento. Los coeficientes de correlación son mayores que los obtenidos del análisis del espectro a 100 MHz. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas fue de 0,08 Hz. Los resultados son, pues, menos exactos que los obtenidos a 100 MHz y la diferencia más notoria entre ambos conjuntos de parámetros la presenta la constante de acoplamiento J_{14} . El menor valor obtenido para esta constante a 60 MHz parece deberse al mayor número de asignaciones múltiples, con lo que se eliminan desdoblamientos asignables a esta constante de acoplamiento.

La descomposición espectral del espectro de resonancia simple a 100 MHz se efectuó con una línea standard obtenida del espectro desacoplado. Los cuartetos son asignables

a protones concretos y únicamente aparecen entremezcladas las líneas de los protones H-3 y H-5. Los cálculos de espectros del tipo ABCDX muestran que los cuartetos asignables a H-6 presentan separaciones entre líneas consecutivas muy similares, y aproximadamente iguales a la magnitud de $^5J_{26}$. Para los cuartetos de los demás protones, las separaciones de líneas son, en general, inferiores al valor del acoplamiento bencílico correspondiente, aunque las diferencias no suelen sobrepasar 0,1 Hz. Sobre la base de los resultados de la descomposición espectral, se pueden tomar, para los acoplamientos bencílicos, los valores que aparecen en la Tabla V con un error de $\pm 0,05$ Hz.

El cálculo de los parámetros de los protones aromáticos se repitió tomando como frecuencias de líneas los centros de los cuartetos obtenidos por descomposición espectral. Se asignaron 35 líneas y los parámetros obtenidos (Tabla V) no difieren apenas de los resultantes del análisis del espectro desacoplado. Los errores de ajuste son ligeramente superiores a los obtenidos para el espectro desacoplado, y también son más altos los coeficientes de correlación. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,08 Hz.

Como valores finales de los desplazamientos químicos se tomarán los obtenidos del análisis con descomposición espectral, ya que los procedentes de los espectros desacoplados están ligeramente afectados por el efecto Bloch-Siegert. Como valores finales de las constantes de acoplamiento, tomaremos la media de los valores obtenidos para los dos análisis a 100 MHz, con un error total de 0,05 Hz. El error total de los desplazamientos químicos es de 0,005 ppm.

II.4.E Acido meta-toluico

En la Fig. 14 se muestra el espectro de RMN de los protones aromáticos del ácido metatoluico en disolución 5,9% fracción molar en CCl_3D , obtenido a 100 MHz, a una velocidad de 0,2 Hz/seg. Debajo del espectro de resonancia simple aparece el espectro desacoplado por irradiación de la señal del grupo $-\text{CH}_3$. El espectro desacoplado a 60 MHz se registró para una disolución 4,7% fracción molar, a una velocidad de 0,5 Hz/seg. En la Tabla V aparecen los parámetros obtenidos del análisis de los espectros desacoplados para ambas radiofrecuencias, junto con los obtenidos del espectro de resonancia simple con descomposición espectral.

En el análisis a 100 MHz del espectro desacoplado se asignaron 32 transiciones, de las 38 de intensidad mayor que 0,05, a las 22 líneas medidas. Los errores de ajuste de los desplazamientos químicos son de 0,0004 ppm y los de las constantes de acoplamiento, de 0,06 Hz, excepto para J_{45} y J_{56} que son algo superiores. En la matriz de correlación aparecen coeficientes de 0,51 entre ν_2 y ν_6 ($\nu_2 - \nu_6/J_{26} = 0,5$), y de 0,64 entre ν_4 y ν_5 ($\nu_4 - \nu_5/J_{45} = 0,8$). Los coeficientes de correlación de J_{24} con J_{25} y J_{46} son 0,55 y 0,35, respectivamente, y los de J_{46} con J_{56} y ν_4 son de 0,41 y 0,28. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,09 Hz y la concordancia de intensidades es cualitativamente satisfactoria, como puede apreciarse en la Fig. 14.

En el análisis a 60 MHz, se asignaron 26 transiciones a 16 líneas, resultando un error de ajuste de 0,001 ppm para los desplazamientos químicos y de 0,07 Hz para las constantes de acoplamiento, excepto para J_{26} y J_{45} , que muestran errores de 0,12 y 0,16 Hz, respectivamente. Los coeficientes

de la matriz de correlación son, en general, más altos que los obtenidos a 100 MHz. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,12 Hz. El menor valor de J_{25} a 60 MHz parece ser consecuencia de las asignaciones múltiples, las cuales anulan separaciones de líneas adscribibles a dicho acoplamiento.

En la descomposición espectral se utilizó la misma línea standard que para el ácido benzoico. Dada la complejidad del espectro, sólo parte de los cuartetes pueden asignarse a protones concretos. Para los protones H-2 y H-6, dichos cuartetes presentan una separación de líneas consecutivas prácticamente igual al valor del acoplamiento bencílico del protón a que pertenecen y, de los resultados de la descomposición espectral, pueden deducirse los valores de los acoplamientos ${}^6J_{36}$ y ${}^4J_{23}$, que se dan en la Tabla V con un error de 0,05 Hz. Para H-4 y H-5, las separaciones entre líneas de los cuartetes varían mucho y son inferiores a los valores de sus acoplamientos bencílicos. Los valores dados en la Tabla V para ${}^5J_{35}$ y ${}^4J_{34}$ han de tomarse con un error de 0,1 Hz.

Tomando como frecuencias de las líneas los centros de los cuartetes obtenidos por descomposición espectral, se repitió el proceso iterativo de cálculo de los parámetros magnéticos de los protones aromáticos. Se asignaron 33 transiciones y los errores de ajuste resultantes son ligeramente inferiores a los obtenidos del análisis del espectro desacoplado. También son inferiores los coeficientes de la matriz de correlación, si bien los rasgos generales de las correlaciones son análogos. La desviación media entre las frecuencias calculadas y observadas es de 0,09 Hz.

Como valores finales de los desplazamientos químicos se tomarán los obtenidos del espectro de resonancia sim

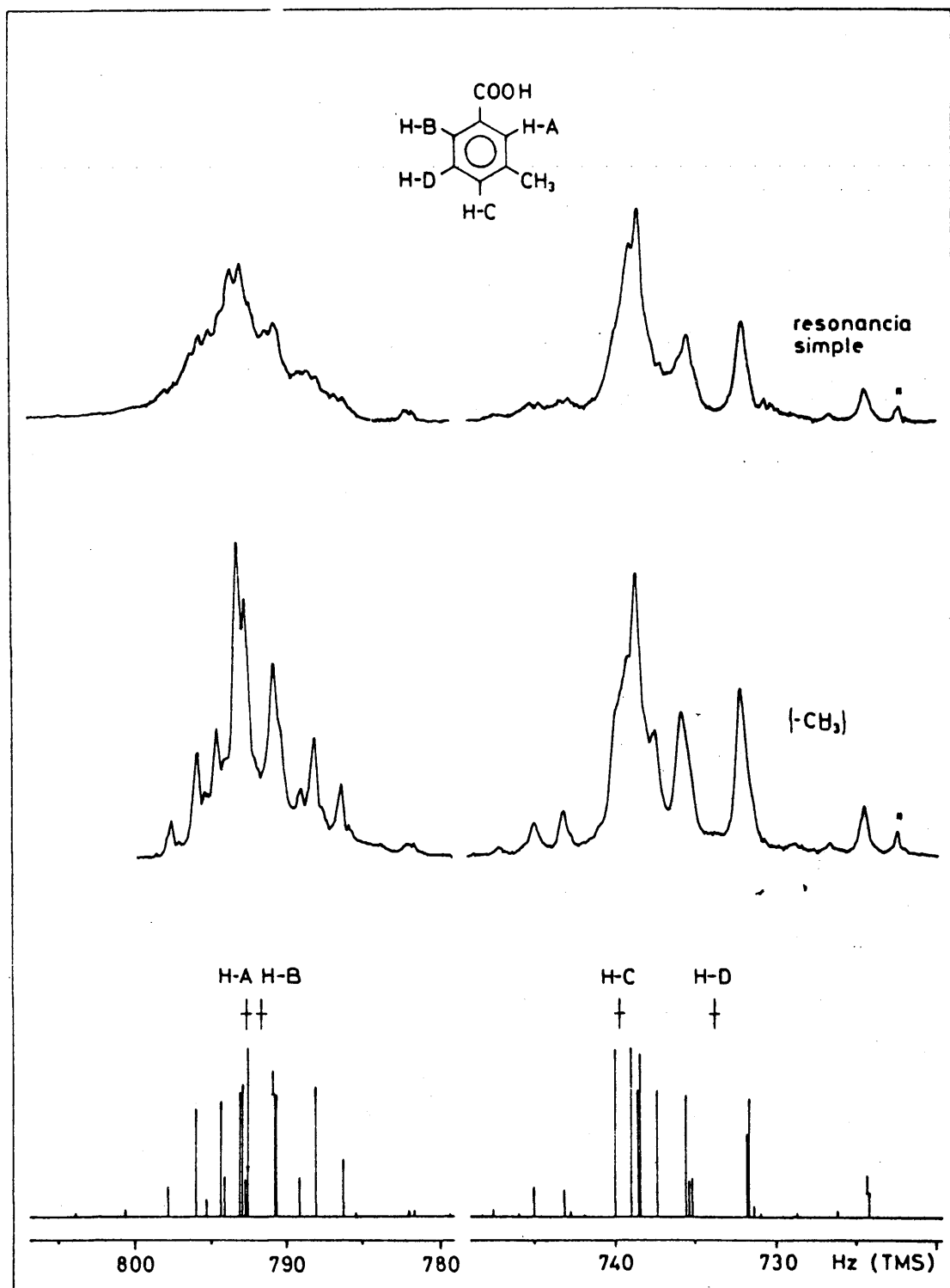


Fig.14

Acido meta-Metil-benzoico, protones aromáticos. Espectros de resonancia simple y desacoplando los protones -CH₃. Espectro calculado para el sistema A B C D.

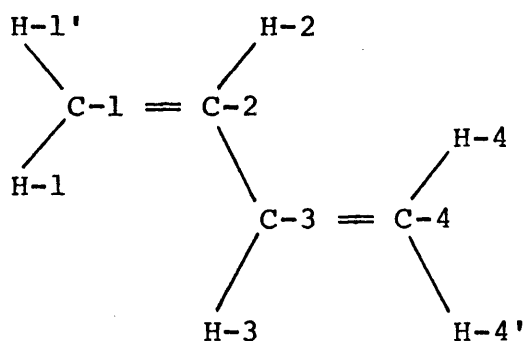
ple a 100 MHz con descomposición espectral, y, para las cons
tantes de acoplamiento, los valores medios de los obtenidos
de dicho análisis y del espectro desacoplado a 100 MHz. Los
errores totales en los desplazamientos químicos son de 0,005
ppm y los de las constantes de acoplamiento de 0,1 Hz para
 J_{45} , J_{25} y J_{24} y 0,2 Hz para J_{56} , J_{46} y J_{26} .

III. DISCUSION DE RESULTADOS

III.1 METOXI-BUTADIENOS

III.1.A Constantes de acoplamiento

Con objeto de facilitar la comparación entre los parámetros magnéticos de los derivados del butadieno, utilizaremos la nomenclatura siguiente (21), que se ilustra para el butadieno:



En ella, se retiene la numeración normal de los átomos de carbono del esqueleto y se extiende a los átomos de hidrógeno enlazados, u otros sustituyentes, utilizando una prima para distinguir entre las dos posiciones existentes en los carbonos terminales. Se designa con un prefijo numérico el número de enlaces a través de los que ocurre el acoplamiento y con subíndices la disposición estructural de dichos enlaces. Los subíndices c y t indican que el acoplamiento es a través de enlaces orientados cis y trans, respectivamente, con relación a un doble enlace. Así, los acoplamientos H1' - H2, H1 - H2, H1 - H3 y H1' - H3 se representarán, respectivamente, por 3J_c , 3J_t , 4J_c y 4J_t . Para

acoplamiento del tipo 5J son necesarios dos subíndices, representándose los acoplamientos entre H1' - H4, H1' - H4' y H1 - H4 por $^5J_{tc}$, $^5J_{tt}$, y $^5J_{cc}$. Se utilizará 3J_s para representar el acoplamiento entre H2 - H3, en donde la s indica que el acoplamiento ocurre a través de un enlace C-C formalmente simple. Representaremos por ϕ el ángulo diedro entre los planos determinados por C1 - C2 - C3 y C2 - C3 - C4, siendo $\phi = 0^\circ$ para una conformación s-cis.

En la Tabla VI se muestran los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento cis y trans - 1 - metoxi - 1,3 - butadienos, junto con las del butadieno y sus derivados cis y trans - 1 - metil (28) y trans - 1 - carboxi (27), obtenidos por otros autores. La determinación de la configuración cis o trans de butadienos - 1 - sustituidos es muy simple, pues basta considerar el valor de las constantes $^3J_{1,2}$ en los compuestos cis (del tipo 3J_c) y $^3J_{12}$ en los trans (del tipo 3J_t). Esta última suele mostrar un valor doble que la anterior y así, por ejemplo, para los derivados 1 - metoxi, $^3J_{1,2} = 6,8$ y $^3J_{12} = 12,56$ Hz. En la bibliografía existen pocas referencias que distingan experimentalmente entre el cis y el trans - 1 - metoxi - 1,3 - butadieno. Estas constantes permiten también distinguir el tipo de sustituyente, ya que decrecen al aumentar la electronegatividad de éste: $^3J_{12}$ desciende, respecto al butadieno, 1,84 Hz (11%) en el derivado trans - 1 - CH_3 y 4,34 Hz (26%) en el trans - 1 - CH_3O y $^3J_{1,2}$ aumenta 0,68 Hz (7%) en el cis - 1 - CH_3 y disminuye 3,95 Hz (39%) en el derivado cis - 1 - CH_3O . El efecto del sustituyente en las constantes 3J_c y 3J_t más alejadas del sustituyente es pequeño, excepto para el derivado trans - 1 - CH_3O , en el que sus valores aumentan respecto a los del butadieno en 0,31 Hz (2-3%). En contraste con esto, la constante de acoplamiento entre los dos protones más alejados del sustituyente, $^2J_{4,1}$, está afectada apreciablemente por el sustituyente, observándose incrementos de casi 0,5 Hz

(30%) para los derivados cis - 1 - CH₃ y 1 - CH₃O y de la mitad para los derivados trans correspondientes. Para el derivado trans - 1 - COOH, dicha constante experimenta un descenso de 0,44 Hz (26%).

TABLA VI

Constantes de acoplamiento del butadieno y derivados
1-sustituídos (J, Hz)

	Buta- dieno	Cis 1-CH ₃	Cis 1-OCH ₃	Trans 1'-CH ₃	Trans 1'-OCH ₃	Trans 1'-COOH
² J _{11'} (² J _t)	1.70	7.02*	0.0 *	6.58*	-0.34*	-
² J _{44'} (² J _t)	1.70	2.14	2.18	1.94	1.88	1.36
³ J ₃₄ (³ J _t)	16.90	16.86	17.21	16.86	16.87	16.99
³ J _{34'} (³ J _c)	10.13	10.21	10.44	10.18	10.31	10.01
³ J ₁₂ (³ J _t)	16.90	-1.78*	0.0 *	15.06	12.56	15.41
³ J _{1'2} (³ J _c)	10.13	10.81	6.18	-1.61*	-0.29*	-
³ J ₂₃ (³ J _s)	10.35	10.94	10.78	10.34	10.57	11.05
⁴ J ₂₄ (⁴ J _c)	-0.79	-0.86	-0.81	-0.82	-0.74	-0.85
⁴ J _{24'} (⁴ J _t)	-0.86	-0.86	-0.80	-0.85	-0.77	-0.74
⁴ J ₁₃ (⁴ J _c)	-0.79	0.21*	0.0 *	-0.77	-0.67	-0.71
⁴ J _{1'3} (⁴ J _t)	-0.86	-1.10	-0.96	0.37*	+0.12*	-
⁵ J ₁₄ (⁵ J _{cc})	0.71	-0.55*	0.0 *	0.69	0.69	0.66
⁵ J _{14'} (⁵ J _{ct})	0.60	-0.59*	0.0 *	0.69	0.55	0.66
⁵ J _{1'4} (⁵ J _{tc})	0.60	0.75	0.75	-0.69*	0.0 *	-
⁵ J _{1'4} (⁵ J _{tt})	1.27	1.56	1.55	-0.70*	0.0 *	-

* acoplamientos de los hidrógenos del sustituyente. Los acoplamientos del butadieno y derivados 1-CH₃ y 1'-CH₃ se tomaron de (28) y los del derivado 1'-COOH de (27)

La constante 3J_s , a través de un enlace C-C formalmente simple, tiene gran interés para establecer la conformación del sistema butadienílico con respecto al enlace C2-C3. Para el butadieno a -56°C , (28), $^3J_s = 10,64 \text{ Hz}$ ($\phi = 180^\circ$) y para el ciclohexadieno ($\phi = 27^\circ$) toma el valor $^3J_s = 6,5 \text{ Hz}$. Admitiendo que 3J_s siga la relación de Karplus (37), su valor descenderá hasta anularse al pasar de $\phi = 180^\circ$ a $\phi = 90^\circ$, volviendo a elevarse a partir de este último ángulo hasta alcanzar el valor correspondiente a $\phi = 0^\circ$, que es notoriamente inferior al que toma a $\phi = 180^\circ$. Los valores de 3J_s dados en la Tabla VI son, en general, algo mayores que los del butadieno y los incrementos observados han de interpretarse como efectos debidos a la sustitución, ya que la pérdida de planaridad de la molécula exigiría que el cambio fuese en sentido inverso. Por otra parte, 3J_s es mayor, para un mismo sustituyente, para el derivado cis que para el trans, lo que también ha de tomarse como característica de la sustitución. Para dienos de cadena abierta, la conformación adoptada es, normalmente, la s-trans, a menos que existan sustituyentes voluminosos en las posiciones 1 y 3 o 2 y 4, que pueden conducir a conformaciones alabeadas (23).

Las variaciones de las constantes de largo alcance, con respecto al butadieno, son siempre inferiores a $0,3 \text{ Hz}$. Las constantes 4J_c , más alejadas del sustituyente, presentan un pequeño aumento de sus valores absolutos, excepto en el derivado 1-trans-1-metoxi, mientras que los valores absolutos de las 4J_t disminuyen ligeramente. Lo contrario ocurre para las constantes 4J que involucran al protón unido al mismo carbono que el sustituyente, en cuyo caso, el valor absoluto de 4J_c disminuye respecto al del butadieno, mientras que el de 4J_t aumenta. Los valores de las constantes $^5J_{cc}$ son ligeramente inferiores a la del butadieno, mientras los de $^5J_{ct}$ son ligeramente superiores, excepto en el derivado 1-trans-1-metoxi. Las dos constantes $^5J_{tt}$ medidas son casi $0,3 \text{ Hz}$ (22%) más ele

vadas que en el butadieno.

Para la interpretación de estas constantes de acoplamiento es conveniente considerar los dos mecanismos de acoplamiento normalmente aceptados: el acoplamiento σ , que tiene lugar a través del sistema electrónico de enlaces σ , (J^σ), y el acoplamiento π , (J^π), que ocurre a través del sistema de enlaces π , (J^π), proporcionando la suma de ambas contribuciones el acoplamiento total. La teoría de constantes de acoplamiento fue formulada por Ramsey (38). Para los acoplamientos protón-protón, la interacción de contacto de Fermi entre los spines de los electrones y los spines nucleares parece ser el factor predominante y en él se basan la mayor parte de los intentos de calcular constantes de acoplamiento. En la expresión obtenida para la contribución de Fermi utilizando teoría de perturbaciones de segundo orden, aparecen las funciones de onda y energías del estado fundamental y estados tripletes excitados, por lo que su evaluación sólo puede hacerse de forma aproximada. Utilizando la aproximación LCAOMO con electrones independientes y reteniendo las integrales monocéntricas, POPLE y SANTRY (39), obtuvieron la siguiente expresión para la contribución al acoplamiento del término de contacto de Fermi:

$$J_{AB} = C_{AB} \pi_{AB} \quad \{37\}$$

donde C_{AB} es una constante específica para una pareja de núcleos A y B y π_{AB} es la polarizabilidad mutua de los orbitales s (1s para el hidrógeno) de A y B (40).

Para el cálculo de π_{AB} hemos utilizado las teorías semiempíricas de MO con electrones independientes CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap) (41), y EHT (Extended Huckel Theory) (42). Los programas de cálculo correspondientes, adaptados al ordenador IBM-7090 del CCUM, nos fueron ce

dados amablemente por la Srta. M. Pérez Díaz. En ellos introdujimos el cálculo de Π_{AB} . Se utilizó la parametrización de los autores y, en particular, el coeficiente de Slater 1,2 para el hidrógeno. Las distancias y ángulos de enlace de las moléculas se obtuvieron de datos existentes en la bibliografía para moléculas análogas y con ellos se calcularon las coordenadas cartesianas de los núcleos, necesarias como datos de entrada de ambos programas. Para el cis-1-metoxi se supuso una conformación del grupo metoxi s-trans y para el trans-1-metoxi una conformación s-cis para dicho grupo (III. 2.B).

Dado que los métodos CNDO/2 y EHT no incluyen las integrales atómicas de intercambio monocéntricas, la expresión {37} sólo proporciona la contribución J^0 y los valores que se obtienen para 2J no son buenos. Cuando se incluyen dichas integrales, como ocurre en la teoría INDO de POPLE, pueden obtenerse las dos contribuciones y, por tanto, el valor total de J (43). Los resultados obtenidos por nosotros los interpretaremos, pues, como los correspondientes a la contribución J^0 . En la Tabla VII se dan los valores obtenidos para el butadieno, junto con los valores evaluados por distintos autores para la contribución J^Π : $^3J_t^\Pi \approx ^3J_c^\Pi \approx 1,5$ Hz (KARPLUS (44)), $^4J^\Pi \approx -0,9$ Hz (BARFIELD (45)) y $^5J^\Pi \approx 0,6$ Hz (CUNLIFFE y HARRIS (26)). Una estimación de la contribución Π puede obtenerse de datos empíricos basándose en el hecho de que esta contribución es del mismo orden de magnitud y de distinto signo para los acoplamientos entre dos protones situados en un sistema conjugado y entre uno de ellos y un grupo metilo en la posición del otro. Así en la Tabla VI puede verse que, para los derivados cis y trans-1-metilo, los acoplamientos del grupo $-CH_3$ son de distinto signo que las contribuciones Π antes citadas, mostrando 4J y 6J valores de, aproximadamente la misma magnitud que $^3J^\Pi$ y $^5J^\Pi$, mientras que las 5J son notablemente inferiores a las contribuciones $^4J^\Pi$. Sumando J^Π y J^0 se

obtienen los valores calculados de J . Como valor de C_{AB} en {37} se suele elegir el que mejor ajuste a los parámetros calculados y experimentales (43), siendo $C_{AB} = 6,4 \cdot 10^3$ eV Hz un valor razonable teóricamente. Nosotros hemos elegido $C_{AB} = 10,6 \cdot 10^3$ eV Hz para los cálculos CNDO/2 y $C_{AB} = 7,6 \cdot 10^3$ eV Hz para los EHT, con lo que el valor ${}^3J_S^\sigma$, calculado para el butadieno, coincide con el valor experimental de 10,64 Hz, obtenido a -56°C . Los resultados obtenidos mediante el CNDO/2 concuerdan mejor con los experimentales que los procedentes del EHT. En ambos casos, la relación ${}^3J_t/{}^3J_c$ calculada es ligeramente mayor que la observada. Para los derivados 1-sustituídos, los valores calculados para 3J difieren poco de los calculados para el butadieno, a excepción de ${}^3J_{12}$ y ${}^3J_{1,2}$, que son los más afectados por la sustitución. Para estos acoplamientos, se reproducen "grosso modo" las tendencias observadas empíricamente, pero no ocurre lo mismo para los restantes acoplamientos. Para el butadieno, el CNDO/2 proporciona ${}^4J_t^\sigma \approx {}^4J_c^\sigma \approx 0,0$ Hz, que al ser sumado a la contribución ${}^4J_t^\pi \approx {}^4J_c^\pi \approx -0,9$ Hz reproduce satisfactoriamente los valores experimentales, mientras que el EHT proporciona $({}^4J_t^\sigma - {}^4J_c^\sigma) = 0,26$ Hz. Los valores de ${}^5J^\sigma$, calculados por ambos métodos, son similares y siguen la pauta ${}^5J_{cc} < {}^5J_{ct} < {}^5J_{tt}$. Para los derivados 1-sustituídos, los valores calculados para las contribuciones σ de largo alcance son muy similares a los del butadieno, de los que difieren menos de 0,1 Hz.

Con objeto de estudiar el efecto del ángulo ϕ sobre los valores de las constantes de acoplamiento, se calcularon 13 estructuras para el butadieno, variando ϕ desde 180° a 0° . La constante 3J_c es la más afectada y varía de acuerdo con la expresión de Karplus (37):

$${}^3J_c = A + B \cos\phi + C \cos 2\phi \quad \{38\}$$

TABLA VII

Acoplamientos calculados para el butadieno

	J^{σ}		J^{π}	$J^{\sigma}+J^{\pi}$		J Exp.
	EHT	CNDO/2		EHT	CNDO/2	
3J_s	10,64	10,64	0,0	10,64	10,64	10,64
3J_c	5,84	7,86	1,5	7,34	9,36	10,08
3J_t	18,78	16,86	1,5	20,28	18,36	16,94
4J_c	-0,24	0,02	-0,9	-1,14	-0,88	-0,73
4J_t	0,02	0,05	-0,9	-0,88	-0,85	-0,84
$^5J_{cc}$	-0,07	0,02	0,6	0,53	0,62	0,67
$^5J_{ct}$	0,18	0,15	0,6	0,78	0,75	0,61
$^5J_{tt}$	0,83	0,68	0,6	1,53	1,28	1,35

J^{σ} : calculado con la fórmula de Pople Santry. Ver texto.

J^{π} : valores tomados de las referencias (44, 45 y 26).

J : valores experimentales a -56°C tomados de (28).

Un ajuste por mínimos cuadrados de los resultados obtenidos para 3J_c proporciona los valores $A = 4,16$, $B = -2,44$ y $C = 4,01$ para los valores de 3J_c procedentes del CNDO/2, y $A = 4,09$, $B = -2,68$ y $C = 3,81$ para los del EHT, siendo sus desviaciones standard de 0,04 Hz y 0,10 Hz, respectivamente, y obteniéndose desviaciones individuales del mismo signo para ambos ajustes. Un ajuste experimental (24), proporciona los

valores $A = 4,5$, $B = -2,4$ y $C = 4,1$, en buen acuerdo con los valores del CNDO/2. Para 3J_c y 3J_t , tanto el CNDO/2 como el EHT, predicen variaciones de estas constantes con el ángulo ϕ , presentando 3J_t un máximo para $\phi \approx 120^\circ$ y un mínimo para $\phi \approx 45^\circ$, y 3J_c un máximo a $\phi = 90^\circ$. Los valores extremos difieren, en cada caso, en una cantidad menor a 1 Hz.

El método CNDO/2 predice variaciones notorias de 4J_t y ${}^5J_{tt}$ con el ángulo ϕ . Los valores de ambas constantes, para ángulos comprendidos entre 180° y 100° , varían poco, pero, a partir de este último ángulo, 4J_t crece y ${}^5J_{tt}$ decrece, alcanzando para $\phi = 0^\circ$ (conformación s-cis), los valores de 1,09 y 0,06 Hz, respectivamente. Estos valores son consistentes con la pérdida de la estructura en zig-zag de los enlaces a través de los que ocurre el segundo acoplamiento y con su adopción por parte del primero. El valor experimental de ${}^4J_t = 1,06$ Hz en el ciclohexadieno está de acuerdo con el valor de ${}^4J_t^\sigma$ calculado, si bien ha de tenerse en cuenta que el acoplamiento total calculado debe incluir también a ${}^4J_t^\pi$. Para $\phi = 0^\circ$, el CNDO/2 proporciona valores de ${}^4J_c = 0,07$ Hz, ${}^5J_{ct} = -0,15$ Hz y ${}^5J_{cc} = -0,12$ Hz.

De todo lo dicho, puede deducirse que el CNDO/2 es un método adecuado para el estudio de J^σ y que aporta valores más consistentes que el EHT. Reproduce las magnitudes relativas de 3J_c , 3J_t y 3J_s , así como la dependencia angular de esta última constante. Da cuenta del efecto σ anómalo de los acoplamientos a largo alcance entre protones separados por enlaces en zig-zag. Respecto a las variaciones en las constantes de acoplamiento introducidas por sustituyentes, reproduce las tendencias observadas empíricamente cuando las variaciones son grandes, pero no da cuenta de las pequeñas variaciones observadas en las zonas de la molécula más alejadas del sustituyente.

III. 1. B Conformación del grupo metoxilo

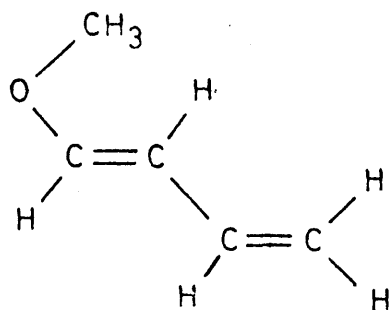
Una diferencia notoria entre los espectros de RMN del cis y trans - 1 - metoxi - 1,3 - butadienos es que, mientras en el primero no se observan acoplamientos entre los protones del grupo $-OCH_3$ y los olefínicos, el segundo muestra acoplamientos $^4J = -0,35$ Hz, $^5J_C = -0,27$ Hz y $|^6J| = 0,12$ Hz. En este apartado abordaremos el problema de la relación entre estos acoplamientos y la conformación del grupo metoxilo.

Para el metoxivinilo, los espectros infrarrojos (46), muestran la existencia de dos isómeros rotacionales con una diferencia de energía 1150 ± 250 cal/mol, correspondiendo el conformero más estable (>74%) a una conformación plana s-cis del grupo $-OCH_3$. Los momentos de inercia, determinados por microondas (47), concuerdan con dicha estructura, un ángulo C - O - C de 120° y una distancia O-C1 de $1,385$ Å, indicativos de una hibridación sp^2 del átomo de oxígeno. Para el cis y trans - 1 - metoxi - 1,3 - but - 1 - en - 3 - ino, los valores encontrados para los momentos dipolares (48), son compatibles con una conformación del grupo metoxilo s-cis para el compuesto trans y una conformación s-trans para el compuesto cis. Las conformaciones planas, s-cis o s-trans, en éteres vinílicos $R-O-CH=CH-$ deben estar favorecidas energéticamente por conjugación de los electrones del orbital p_z del oxígeno con el doble enlace, lo que se manifiesta en sus propiedades químicas y espectros de vibración y de RMN.

De los datos del metoxivinilo cabría esperar que el grupo metoxilo en los compuestos cis y trans-1-metoxi-1,3-bu

tadieno se encontrara preferentemente en una conformación s-cis. Sin embargo, en el compuesto cis en esta conformación la distancia entre los átomos de hidrógeno del grupo -OCH_3 y el hidrógeno unido a C-3, evaluada con datos estructurales de moléculas similares es, en el caso más favorable, de $1,3 \text{ \AA}$, muy inferior a la suma de los radios de van der Waals de dos átomos de hidrógeno, que es de $2,4 \text{ \AA}$. Dada la existencia de este impedimento estérico, habría que esperar, para el isómero cis, una estructura s-trans del grupo metoxilo o bien una conformación alabeada no plana.

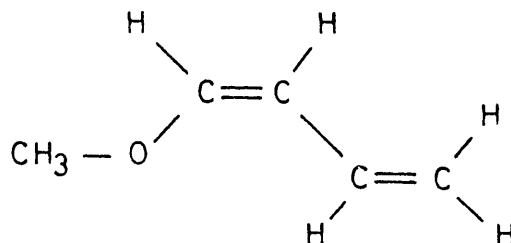
Para el metoxivinilo y trans - 1 - metoxi - but - 1 - en - 3 - ino, cuyo grupo metoxilo adopta en ambos casos una conformación s-cis se han medido constantes de acoplamiento a través del oxígeno, obteniéndose $|^4J| = 0,37$, $|^5J_c| = 0,30$ y $|^5J_t| = 0,20 \text{ Hz}$ para el primero (49), y $|^4J| = 0,32$ y $|^5J_c| = 0,30 \text{ Hz}$ para el segundo (50). Para el cis - 1 - metoxi - but - 1 - en - 3 - ino, con una conformación s-trans del grupo metoxilo, no se han detectado constantes de este tipo (51). La consideración conjunta de estos datos y de los obtenidos por nosotros para los metoxi - butadienos indica que el grupo metoxilo en el isómero trans - 1 - metoxi - 1,3 - butadieno adopta una conformación s-cis, mientras que en el isómero cis la conformación de dicho grupo es s-trans. La conformación s-cis iría ligada a la presencia de acoplamientos 4J y 5J_c del orden de $-0,3 \text{ Hz}$ y la s-trans a la ausencia de dichos acoplamientos.



Isómero trans:

Conformación s-cis del grupo $-OCH_3$

(I)

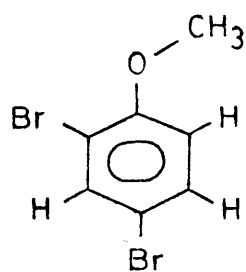


Isómero cis:

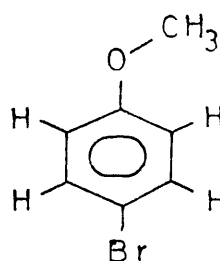
Conformación s-trans del grupo $-OCH_3$

(II)

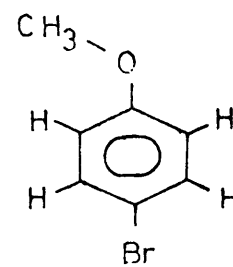
A favor de las deducciones anteriores están los acoplamientos 5J_C entre los protones del grupo $-OCH_3$ y los protones en orto observados en derivados metoxibencénicos. El valor de estos acoplamientos es mayor cuando existe un sustituyente voluminoso en posición orto al grupo metoxilo, lo que puede interpretarse en términos de rotación restringida de dicho grupo alrededor del enlace O-C (fenilo).



(III)



(IV)



(V)

Así, en el para - bromo - anisol (IV-V), $|^5J_C| = 0,18 \text{ Hz}$, mientras que en el 2 - 4 - dibromo - anisol (III), $^5J_C = -0,36 \text{ Hz}$ (52). Admitiendo que el grupo metoxi se encuentra en el plano del anillo bencénico, el primer compuesto adoptaría las confor

maciones IV y V con poblaciones relativas del 50%, mientras que el segundo adoptaría preferentemente la conformación III, debido a la presencia del Br en posición orto. La relación estereoquímica para el acoplamiento 5J_C es la misma en I que en III y los valores y signos encontrados son similares.

De todo lo anterior puede concluirse que la conformación del grupo $-OCH_3$ es s-cis en el trans - 1 - metoxi - 1,3 - butadieno y que dicha conformación va asociada con valores de 4J y $^5J \approx -0,3$ Hz para los acoplamientos a larga distancia de los protones del grupo metoxilo. El isómero cis no se encuentra en dicha conformación por ser nulos dichos acoplamientos y parece razonable proponer que se encuentra en la conformación s-trans, para la que 4J y 5J serían del orden de 0,0 Hz.

Para el cálculo de estas constantes de acoplamiento según el método CNDO/2 se eligió una conformación del grupo $-CH_3$ con un enlace C-H en posición trans respecto al enlace O-C, con referencia al enlace O- CH_3 . Para el isómero cis se obtuvo $^4J^\sigma = 0,14$ y $^5J^\sigma = 0,18$ Hz y para el trans $^4J^\sigma = 0,36$, $^5J^\sigma = -0,16$ y $^6J^\sigma = 0,07$ Hz. Si se admiten estos resultados como válidos, tendríamos que, para el compuesto trans, las correspondientes contribuciones Π tendrían los valores $^4J^\Pi = -0,71$, $^5J^\Pi = -0,12$ y $^6J^\Pi = 0,0$ Hz.

III.1.B Desplazamientos químicos

Los desplazamientos químicos obtenidos para el cis y trans - metoxi - butadienos, relativos al butadieno, se dan en la Tabla VIII junto con la de otros derivados 1 - sustituidos para los que existe análisis completo. Para cada compuesto se indican las concentraciones y disolventes utilizados en la muestra objeto del análisis.

TABLA VIII

Desplazamientos químicos relativos al butadieno
de butadienos 1-sustituidos

($\delta_B = \delta - \delta^{\text{but}}$; δ , ppm a partir de TMS)

Butadieno (CCl ₄ , 30%)					
H-1: $\delta=5.140\text{ppm}$; H-1': $\delta=5.033\text{ppm}$; H-2: $\delta=6.267\text{ppm}$					
	Compuestos <u>cis</u>		Compuestos <u>trans</u>		
	1-MeO (TMS, 0%)	1-Me (S ₂ C, 50%)	1-MeO (TMS, 0%)	1-Me (S ₂ C, 50%)	1-COOH (CCl ₃ D, 10%)
δ_B (H-1)	-	-	1.335	0.468	0.768
δ_B (H-1')	0.665	0.419	-	-	-
δ_B (H-2)	-1.302	-0.304	-0.840	-0.283	1.083
δ_B (H-3)	0.333	0.325	-0.189	-0.059	0.211
δ_B (H-4)	-0.218	-0.031	-0.285	-0.159	0.509
δ_B (H-4')	-0.268	0.003	-0.333	-0.173	0.499

Un examen de los desplazamientos químicos de los protones del cis y del trans-1-metoxi-butadienos revela los siguientes hechos:

- 1) En ambos isómeros, los desplazamientos químicos relativos de H-1 y H-2 son grandes y de distinto signo, lo que se observa en todos los éteres no saturados y se utiliza frecuentemente para su caracterización.

- 2) Existe una notable diferencia entre los desplazamientos químicos relativos de H-1 en el compuesto cis ($\delta^B = 0,67$ ppm) y en el compuesto trans ($\delta^B = 1,34$ ppm). Este hecho se observa también, aunque no de forma tan agudizada, en otras parejas análogas de éteres no saturados.
- 3) Los desplazamientos químicos obtenidos para el protón H-2 son $\delta_{cis}^B = -1,30$ ppm y $\delta_{trans}^B = -0,84$ ppm y reflejan, principalmente, el incremento de carga electrónica Π en C-2 debida a la conjugación de los electrones del orbital p_z del oxígeno con el sistema no saturado. El menor valor absoluto de δ_{trans}^B puede adscribirse, en principio, a la mayor proximidad del grupo metoxilo al protón correspondiente.
- 4) La señal del protón H-3 en el compuesto cis aparece a 0,5 ppm a bajo campo de la correspondiente al compuesto trans. Un efecto análogo se observa en los 1-metil-butadienos.
- 5) Los desplazamientos químicos de los protones en C-4, a quienes puede suponerse libres de efectos de campo debidos al sustituyente, reflejan un pequeño incremento de la densidad electrónica en dicho carbono, con respecto al butadieno, de magnitud ligeramente mayor en el compuesto trans que en el cis.

La constante de apantallamiento de un núcleo, σ_A , suele considerarse formada por una serie de contribuciones aditivas (1). Para el protón, las contribuciones más importantes son las siguientes:

$$\sigma_A = \sigma_{AA} + \sigma_{AB} + \sigma_{anillo} + \sigma_{solv}$$

en donde σ_{AA} es el término diamagnético local y refleja el apantallamiento del núcleo debido a la densidad electrónica sobre el propio átomo, siendo equivalente al término de Lamb para un

átomo aislado; σ_{AB} es la suma de las contribuciones al apantallamiento de A debidas a corrientes inducidas sobre átomos o enlaces vecinos, B; σ_{anillo} es el término debido a las corrientes de anillo aromático, introducido por POPLE (1) y en σ_{solv} se incluyen las contribuciones procedentes de interacciones con el medio. Existen otros dos efectos contribuyentes que no se han incluido en la ecuación anterior porque normalmente operan modificando σ_{AA} y son: σ_E , que es la suma de efectos de campos eléctricos producidos por cargas o dipolos externos que actúan sobre el protón A, provocando cambios en la población electrónica de su orbital 1s e introduciendo circulaciones paramagnéticas alrededor del protón, y σ_W que es la contribución al desplazamiento químico por interacciones de van der Waals intramoleculares, que suelen traducirse en un desplazamiento químico a bajo campo de protones cercanos a sustituyentes voluminosos.

En moléculas no saturadas se ha propuesto una relación lineal del tipo

$$\Delta\delta_H = a \Delta q_{\Pi}$$

en donde $\Delta\delta_H$ es el incremento del desplazamiento químico de un protón de una molécula respecto de una referencia, y Δq_{Π} es el exceso de carga Π sobre el carbono con quien el protón está enlazado. Cuando se planteó dicha ecuación se hizo notar que ella daría cuenta, en cierta medida, de cambios en la población del orbital 1s del átomo de hidrógeno, de alteraciones de corrientes paramagnéticas en el enlace C-H y de cambios en la anisotropía diamagnética del átomo de carbono. La verificación de dicha correlación se ha intentado en un gran número de moléculas, principalmente aromáticas. Para el valor de la constante a, que teóricamente se evalúa entre 4-7 ppm/electrón, se han obtenido valores comprendidos en el intervalo 5-14 ppm/electrón, aunque el valor más probable pa

rece estar próximo a 10,6 ppm/electrón. Las dificultades para la aplicación de la correlación son grandes, pues existen problemas para la elección de ambas variables: los desplazamientos químicos han de corregirse por los demás efectos contribuyentes y las densidades de carga Π dependen del método adoptado para su cálculo.

Los modelos existentes para el cálculo de los términos σ_{AB} y σ_E son modelos de largo alcance, de dudosa aplicación a distancias menores de 5Å. Para el primer efecto (anisotropía magnética) se identifica el campo magnético debido a las circulaciones inducidas por el campo principal en átomos o enlaces con un dipolo magnético puntual situado en el átomo o centro del enlace. Considerando a la susceptibilidad axialmente simétrica (enlaces simples), la contribución de este efecto al desplazamiento químico es de

$$\Delta\delta_{AB} = \frac{1}{3}\Delta\chi(1-3\cos^2\theta)/|\vec{R}|^3$$

en donde \vec{R} es el vector que une el centro del dipolo magnético con el protón, θ el ángulo entre dicho vector y la dirección del dipolo y $\Delta\chi$ la anisotropía magnética del enlace. El valor y el signo de $\Delta\chi$ son desconocidos en la mayoría de los casos.

La expresión que relaciona el desplazamiento químico debido al efecto eléctrico con el campo eléctrico creado por un dipolo en las proximidades de un protón es:

$$\Delta\delta_E = -a_E E_z + bE^2$$

donde $a_E \approx -3.0 \cdot 10^{-12} \text{ u.e.e}^{-1}$, $b \approx 1.10^{-18} \text{ u.e.e}^{-2}$ y E_z es la proyección del campo eléctrico sobre el enlace C-H.

Las contribuciones de estos efectos, para el cis y trans-metoxi-butadienos, calculados según las anteriores ex

presiones y utilizando un valor de $\Delta\chi \approx 5 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^3/\text{molécula}$ para la anisotropía magnética del enlace C-O, son los que se indican en el cuadro adjunto.

	H-1 (H-1')	H-2	H-3	H-4	H-4'
<u>cis</u> -OMe-butadieno					
$\Delta\delta_{\text{obs}}$	0,76	-1,27	0,36	-0,18	-0,24
$\Delta\delta_{\text{AB}}$	0,32	0,16	0,00	0,02	0,00
$\Delta\delta_{\text{E}}$	0,43	-0,01	0,19	-0,04	-0,01
$\Delta\delta_{\text{corr}}$	0,01	-1,42	0,17	-0,16	-0,23
<u>trans</u> -OMe-butadieno					
$\Delta\delta_{\text{obs}}$	1,40	-0,78	-0,11	-0,21	-0,29
$\Delta\delta_{\text{AB}}$	0,52	-0,20	0,08	-0,01	0,01
$\Delta\delta_{\text{E}}$	0,26	0,17	0,07	0,00	0,03
$\Delta\delta_{\text{corr}}$	0,62	-0,75	-0,26	-0,20	-0,33

Los centros de los dipolos magnéticos se situaron sobre el punto medio de los enlaces C-O. En el cálculo del efecto eléctrico se ha supuesto un momento dipolar del grupo $-\text{OCH}_3$, $\mu = 1,20 \text{ D}$, (48), y se ha situado sobre el átomo de oxígeno en la dirección del orbital correspondiente al par de electrones libre. Las conformaciones utilizadas fueron las adoptadas en III.1.B.

Tras corregir por estos efectos, que son de carácter direccional y dependientes, por tanto, de la relación espacial entre el sustituyente y los protones considerados,

habría de esperarse que los desplazamientos químicos corregidos fuesen razonablemente similares, diferenciándose únicamente en la contribución debida a desplazamientos de carga transmitidos por el sustituyente a través de los enlaces, los cuales, en principio, no debieran ser muy distintos para un mismo sustituyente en posiciones cis y trans. Vemos, sin embargo, que no ocurre así y que las diferencias entre $\Delta\delta_{\text{obs}}$, para los distintos protones de ambos isómeros, es del mismo orden que la que se observa entre los $\Delta\delta_{\text{corr}}$. Ello es debido, principalmente, a la dudosa aplicación de estos modelos simplificados y a la incertidumbre en la elección del valor y el signo de $\Delta\chi$ y en la situación de los centros de los dipolos.

Desde un punto de vista empírico puede afirmarse que la diferencia entre los desplazamientos químicos del protón H-1 en el cis y el trans-metoxi-butadienos es debida a la diferente conformación que adopta el grupo $-\text{OCH}_3$ en uno y otro isómero. El cálculo de $\Delta\delta_{\text{E}}$, tal como se ha realizado, proporciona valores en la dirección opuesta a la observada, mientras que los $\Delta\delta_{\text{AB}}$, aún yendo en la dirección correcta, resultan ser pequeños para reducir suficientemente la diferencia entre los $\Delta\delta_{\text{H-1}}$. El caso inverso se observa al considerar los desplazamientos químicos de H-2. La introducción de la contribución a la constante de apantallamiento de las fuerzas de van der Waals intramoleculares sólo contribuiría a explicar, en parte, los desplazamientos químicos que sufren a bajo campo, en relación con los de su isómero, los protones H-2 en el compuesto trans y, probablemente, el H-3 en el compuesto cis.

A la vista de los resultados poco satisfactorios obtenidos en el cálculo de los efectos de campo, según modelos simplificados, decidimos prescindir de las correcciones calculadas e intentar correlacionar los desplazamientos químicos relativos experimentales con las densidades de carga

obtenidas aplicando los métodos CNDO/2 y EHT. Mediante estos métodos es posible obtener una evaluación de las cargas o poblaciones de los distintos orbitales de valencia de los átomos implicados, que dividiremos en: 1) carga total sobre los átomos de hidrógeno, 2) carga σ y 3) carga π de los átomos de carbono a los que están enlazados. Las cargas utilizadas, al igual que en el caso de los desplazamientos químicos, se refieren al butadieno. En los ajustes que se describen a continuación, se utilizaron datos de desplazamientos químicos de los protones que se incluyen en la Tabla VIII junto con los del 2-metoxi-1,3-butadieno y del metoxi-vinilo. Se llevaron a cabo tres ajustes por mínimos cuadrados de los desplazamientos químicos: uno, frente a las cargas π ($\Delta\rho_{\pi}$) de los átomos vecinos; otro, frente a estas últimas y a las cargas totales de los átomos de hidrógeno ($\Delta\rho_H$) y un tercero, incluyendo junto a estas dos variables la carga σ ($\Delta\rho_{\sigma}$) de los átomos vecinos. En este último caso:

$$\delta_B = a\Delta\rho_{\pi} + b\Delta\rho_{\sigma} + c\Delta\rho_H$$

Para las cargas calculadas según el método EHT se obtuvo, en el primer ajuste, un valor para la constante a de $7,9 \pm 0,6$ ppm/electrón y una desviación media de casi 0,2 ppm, que supone un 34% del valor medio de los términos independientes, interviniendo en el ajuste un total de 33 desplazamientos químicos. La bondad del ajuste no mejora con la introducción de las cargas sobre los átomos de hidrógeno, ni con la de la carga σ , obteniéndose además, en el primer caso, un valor negativo para el coeficiente de $\Delta\delta_H$.

En el caso del método CNDO/2, el mejor ajuste, similar a los obtenidos con el método anterior, fue el que incluye las tres variables, obteniéndose los siguientes coeficientes en ppm/electrón:

$$a = 12 \pm 1, \quad b = 8 \pm 1 \quad \text{y} \quad c = 30 \pm 8$$

Se utilizó el mismo número de datos que en el caso anterior. La desviación media fue de 0,17 ppm que supone un 32% del valor medio de los términos independientes. Los valores obtenidos para a, b, y c, aunque poco exactos, son razonables. El valor de a es cercano al valor de 10,6, seleccionado como el más probable, a la vista de un gran número de correlaciones empíricas en derivados aromáticos. El valor obtenido para c presenta un aceptable acuerdo con el que puede calcularse teóricamente a partir de la expresión de Lamb para el átomo de hidrógeno, que es de 21,4 ppm/electrón. La constante b adopta un valor del mismo orden que la constante a lo que parece ser indicativo de una dependencia del desplazamiento químico respecto a la carga total del carbono contiguo.

La mayor desviación entre desplazamientos químicos calculados y observados la presenta el protón H-1 del trans-1-carboxi-1,3-butadieno, que puede estar seriamente afectado por la anisotropía magnética del grupo CO del carboxilo, que se encuentra muy próximo. En la Tabla IX se dan las cargas obtenidas por el método CNDO/2 para los metoxi-butadienos y se comparan los desplazamientos químicos observados con los cálculos a partir de los coeficientes obtenidos en el ajuste. Respecto a los metoxi-butadienos, la desviación más notable es la que presenta el protón H-2 del cis-1-metoxi-1,3-butadieno. En este caso, la desviación, probablemente, no debe atribuirse a efectos de campo del sustituyente, puesto que éste se encuentra relativamente lejos del protón considerado, sino más bien a que la carga Π calculada por este método sea pequeña, ya que un cálculo de dicha carga, por el método de PARISER y PARR, conduce a una densidad de carga Π sustancialmente mayor. Conviene hacer notar que las cargas obtenidas mediante este método dan cuenta de la diferencia entre los desplazamientos químicos de los protones H-1 de ambos isómeros que, como se ha dicho anteriormente, depende de la distinta conformación que adopta el grupo $-OCH_3$ en uno y otro isómero. Comparando las cargas obtenidas para conforma-

TABLA IX

Desplazamientos químicos observados y calculados según

$$\delta_B = 12.\Delta\rho_\Pi + 8.\Delta\rho_\sigma + 31.\Delta\rho_H$$

 $(\Delta\rho_\Pi, \Delta\rho_\sigma, \Delta\rho_H : \text{excesos de carga calculados según el CNDO/2})$

	$\Delta\rho_\Pi$	$\Delta\rho_\sigma$	$\Delta\rho_H$	$\delta_B(\text{calc})$	$\delta_B(\text{obs})$	Dif.
<u>cis</u> -1-metoxi-1,3-butadieno						
H-1'	0,018	0,168	-0,021	0,94	0,76	0,18
H-2	-0,063	-0,006	0,011	-0,48	-1,27	0,79
H-3	0,027	-0,013	0,004	0,33	0,36	-0,03
H-4	-0,038	0,026	-0,002	-0,32	-0,18	-0,14
H-4'	-0,038	0,026	-0,002	-0,30	-0,24	-0,06
<u>trans</u> -1-metoxi-1,3-butadieno						
H-1	0,029	0,151	-0,005	1,37	1,40	-0,03
H-2	-0,075	-0,010	0,015	-0,54	-0,78	0,24
H-3	0,026	-0,015	-0,005	0,04	-0,11	0,07
H-4	-0,040	0,028	-0,001	-0,30	-0,21	-0,09
H-4'	-0,040	0,028	-0,001	-0,30	-0,29	-0,01

ciones s-cis y s-trans de dicho grupo, se observa que, en ambos casos, la transferencia total de carga del sustituyente al sistema etilénico es despreciable, pero que, sin embargo, se produce una redistribución de carga dentro de este sistema, según la cual el protón H-1 queda con una carga electrónica sustancialmente mayor en el caso de la conformación s-cis que en la s-trans.

En resumen, puede concluirse que la aplicación de los métodos aproximados que tratan todos los electrones de valencia y, concretamente, el método CNDO/2 proporciona, en el caso de butadienos 1-sustituidos, unos desplazamientos de carga que pueden conducir al cálculo de unos valores para los desplazamientos químicos de los protones que son cualitativamente e, incluso, semicuantitativamente correctos. Sería de desear la medida de desplazamientos químicos de un mayor número de estos derivados, con objeto de obtener valores más precisos para las constantes que relacionan las cargas sobre los átomos con las contribuciones al desplazamiento químico y estudiar con detalle los casos en los que las desviaciones son superiores a la desviación media, con objeto de determinar la magnitud de otros efectos contribuyentes y, en su caso, modificar la aproximación utilizada para conseguir unas distribuciones de carga más acordes con los desplazamientos químicos observados.

III.2 ACIDOS BENZOICO Y TOLUICOS

III.2. A Constantes de acoplamiento

En la Tabla X se dan los valores de las constantes de acoplamiento de los ácidos benzoico y toluicos, determinados por nosotros, junto con los del benceno (53) y tolueno (33), obtenidos por otros autores. EVANS, TARPLEY y GOLDSTEIN (31) han determinado recientemente los valores de las constantes de acoplamiento del ácido benzoico en disolución de metanol. Las diferencias entre sus valores y los determinados por nosotros no son, en ningún caso, superiores a 0,1 Hz. Si se comparan las constantes de acoplamiento del ácido benzoico con las del tolueno, puede observarse que las diferencias respectivas son inferiores a 0,1 Hz, excepto para la constante $^3J_{23}$ que presenta en el primer compuesto un valor superior en 0,19 Hz. La comparación de las constantes de acoplamiento de estos compuestos con las del benceno muestra que las desviaciones son del mismo signo para ambos e inferiores a 0,15 Hz, excepto para $^4J_{26}$, cuyo valor es superior en 0,6 Hz en ambos compuestos y para $^3J_{23}$ cuyo valor, en el ácido benzoico, es superior en 0,3 Hz al del benceno. Estas observaciones están fundamentalmente de acuerdo con la dependencia de las constantes de acoplamiento de los bencenos monosustituidos respecto de la electronegatividad del sustituyente (32). La más acusada dependencia la muestra $^4J_{26}$, que involucra a los dos protones en orto al sustituyente, y después $^3J_{23}$, con un solo protón en dicha posición. El valor de ambas constantes crece al aumentar la electronegatividad del sustituyente. Las variaciones observadas en el resto de las constantes son pequeñas.

TABLA X

Constantes de acoplamiento del benceno, tolueno y ácidos
orto, meta y para metilbenzoicos. (J, Hz)

	benceno	tolueno	ácido benzoico	<u>ácidos metilbenzoicos</u>		
				<u>orto</u>	<u>meta</u>	<u>para</u>
J ₂₃	7,54	7,68	7,85	-0,75*	-0,68*	8,01
J ₂₄	1,37	1,27	1,31	0,38*	1,98	0,34*
J ₂₅	0,69	0,62	0,60	-0,62*	0,43	0,53
J ₂₆	1,37	1,97	1,93	0,31*	1,74	1,89
J ₃₄	7,54	7,48	7,40	7,70	-0,66*	-0,67*
J ₃₅	1,37	1,49	1,43	1,32	0,40*	1,87
J ₃₆	0,69	0,62	0,60	0,57	-0,59*	0,53
J ₄₅	7,54	7,48	7,40	7,41	7,71	-0,67*
J ₄₆	1,37	1,27	1,31	1,51	1,27	0,34*
J ₅₆	7,54	7,68	7,85	7,95	7,85	8,01

*: Acoplamientos de los hidrógenos -CH₃, (bencílicos).

Los datos del benceno y tolueno están tomados de (53) y (54)

Acoplamientos bencílicos del tolueno:

$$J_{\text{CH}_3-\text{H}_o} = -0,75 \text{ Hz} ; J_{\text{CH}_3-\text{H}_m} = 0,36 \text{ Hz} ; J_{\text{CH}_3-\text{H}_p} = 0,62 \text{ Hz} \quad (55)$$

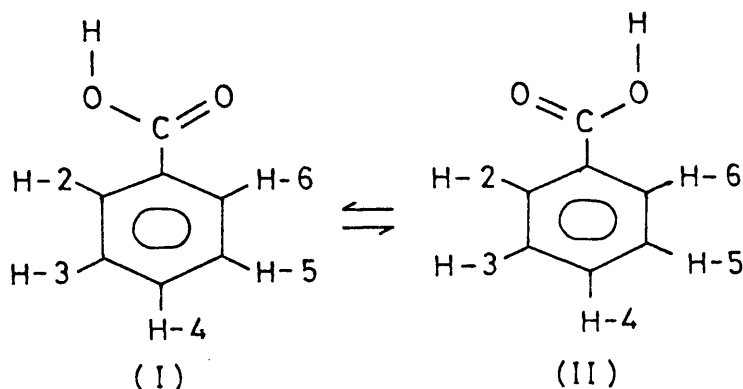
Para derivados disustituídos del benceno, las constantes de acoplamiento no suelen desviarse de la relación de aditividad siguiente

$$J_{ij}^{n-X,m-Y} = J_{ij}^{n-X} + J_{ij}^{m-Y} - J_{ij}^{\text{benceno}} \quad \{39\}$$

en donde el término de la izquierda es la constante de acoplamiento entre los protones i y j del derivado disustituído del benceno que lleva el sustituyente X en la posición n y el Y en la m . J_{ij}^{benceno} , J_{ij}^{n-X} y J_{ij}^{m-Y} son las correspondientes constantes entre los protones i y j en benceno y en los derivados monosustituídos. Aplicando la relación {39} al cálculo de las constantes de acoplamiento de los ácidos toluicos, a partir de las del benceno, tolueno y ácido benzoico, la desviación media entre los acoplamientos calculados y observados es de 0,08 Hz y la desviación máxima la presenta ${}^3J_{34}$ en el ácido orto-toluico, para la que el valor observado, 7,70 Hz, es superior al calculado en 0,18 Hz. Los valores observados para el ácido orto-toluico, considerados globalmente, son mayores que los calculados, mientras que en el meta y para-toluicos sucede lo contrario. Dados los errores de que vienen afectados los parámetros que intervienen en {39}, las desviaciones obtenidas no son significativas.

Según McCONNELL (54), las contribuciones J^{Π} en el benceno son; ${}^3J^{\Pi} = 0,47$, ${}^4J^{\Pi} = -0,21$ y ${}^5J^{\Pi} = 0,23$ Hz. Para el tolueno, los acoplamientos bencílicos (55) son: ${}^4J = -0,75$, ${}^5J = 0,36$ y ${}^6J = -0,62$ Hz, de signo contrario a las contribuciones J^{Π} , de acuerdo con el efecto esperado sobre las constantes de acoplamiento de la sustitución de un hidrógeno por un grupo $-CH_3$. Los valores de J^{σ} calculados para el benceno con el CDNO/2 y EHT se dan en la Tabla XI, junto con los valores totales ($J^{\sigma} + J^{\Pi}$). Los resultados obtenidos con el CNDO/2 muestran una buena concordancia con los experimentales, si bien son algo inferiores a éstos, mientras

que el EHT predice un valor para 3J inferior en un 27% al observado, de acuerdo con los resultados obtenidos para 3J_c en III.1.A, y unas 4J y 5J totalmente irreales. Para el tolueno y ácidos benzoico y toluicos las variaciones que el sustituyente introduce en las constantes de acoplamiento deducidas del cálculo no siguen, por lo general, la pauta que se observa empíricamente. Para los resultados del CNDO/2, la relación de aditividad se cumple con desviaciones inferiores a 0,03 Hz para todos los acoplamientos a excepción de $^3J_{34}$ y $^3J_{45}$ en el orto-toluico y $^3J_{45}$ en el meta-toluico, siendo las desviaciones respectivas de 0,24, -0,27 y -0,38 Hz. La explicación de estas anomalías reside probablemente en el valor utilizado para $^3J_{34} = ^3J_{45}$ del ácido benzoico, en cuyos cálculos se han considerado las dos estructuras



correspondiendo los resultados adoptados a un promedio de los obtenidos para ambos modelos. En general, las constantes calculadas para I y II varían poco, a excepción de $^3J_{34}$ y $^3J_{35}$ que para I son 7,81 y 8,41 Hz, cuyo valor medio difiere en 0,30 Hz de los valores extremos.

Para el sustituyente $-\text{CH}_3$ se han considerado las dos conformaciones distintas en que un enlace C-H se encuentra en el plano del anillo. Para los acoplamientos bencílicos del tolueno, el CNDO/2 proporciona $^4J^\sigma = 0,03$, $^5J^\sigma = 0,13$ y $^6J^\sigma = 0,00$ Hz y el EHT, $^4J^\sigma = -0,04$, $^5J^\sigma = 0,13$ y $^6J^\sigma = 0,00$ Hz. Para los ácidos toluicos, las diferencias respecto a estos valores son inferiores a 0,03 Hz.

TABLA XI

Acoplamientos calculados para el benceno

	J^{σ}		J^{Π}	$J^{\sigma}+J^{\Pi}$		J
	EHT	CNDO/2		EHT	CNDO/2	Exp.
3J	5,04	6,82	0,47	5,51	7,29	7,54
4J	-0,64	1,29	-0,21	-0,81	1,08	1,37
5J	2,26	0,41	0,23	2,49	0,64	0,69

J^{σ} : calculado con la fórmula de Pople-Santry. Ver texto

J^{Π} : valores tomados de la referencia (54)

J : valores empíricos tomados de la referencia (53)

Para el ácido orto-toluico se realizaron cálculos CNDO/2 adicionales con el plano del grupo carboxilo formando ángulos de 15°, 30° y 45° con el plano del anillo.

La contribución J^{σ} calculada permanece prácticamente inalterada al variar dicho ángulo. Tampoco pueden esperarse cambios notorios en J^{Π} , dada su pequeña magnitud en el benceno (Tabla XI). Parece, pues, que la relación de aditividad de las constantes de acoplamiento ha de cumplirse aún cuando, como muestran los espectros ultravioleta (56), el anillo y el carboxilo no sean coplanares.

De todo lo expuesto en este capítulo, puede concluirse que las constantes de acoplamiento entre protones aromáticos muestran pequeñas variaciones dependientes de la electrone

gatividad del sustituyente, si bien, dado que esta última viene muy determinada por la naturaleza del átomo unido al grupo fenilo, es explicable que, en nuestro caso, las variaciones observadas sean pequeñas. Las constantes de acoplamiento de derivados disustituídos cumplen, dentro del error experimental, las relaciones de aditividad. El valor de las constantes de acoplamiento entre protones aromáticos está dominado fundamentalmente por la contribución σ . El método CNDO/2 da cuenta de las contribuciones σ de estas constantes, si bien no explica las variaciones introducidas por los sustituyentes. El valor de los acoplamientos bencílicos, en estos compuestos, no parece depender más que de la relación estructural entre el grupo metilo y el protón aromático considerado. Las variaciones observadas para estas constantes en los distintos compuestos son inferiores al error experimental.

III.2.B Desplazamientos químicos

En la Tabla XII se dan los desplazamientos químicos relativos al benceno de tolueno, ácido benzoico y los tres ácidos toluicos. Para el desplazamiento químico del benceno se tomó el valor dado en (33), $\delta = 7,262$ ppm a partir de TMS, correspondiente a una disolución al 5% en CCl_4 . Los desplazamientos químicos del tolueno se tomaron del mismo trabajo y fueron obtenidos en las mismas condiciones. En la Tabla XII se incluyen también las desviaciones de aditividad, $\Delta^A = \delta_{\text{obs}}^B - \delta_{\text{calc}}^B$, siendo δ_{calc}^B el valor del desplazamiento químico calculado sumando las correspondientes contribuciones del tolueno y ácido benzoico.

TABLA XII

Desplazamientos químicos relativos al benceno (δ^B , ppm)
de tolueno y ácidos benzoico y toluicos

Tolueno	Ben- zoico	Acidos toluicos					
		orto		meta		para	
δ^B	δ^B	δ^B	Δ^A	δ^B	Δ^A	δ^B	Δ^A
H-2 -0,201	0,864	-	-	0,668	0,005	0,745	0,005
H-3 -0,124	0,205	-0,011	-0,015	-	-	0,003	-0,001
H-4 -0,220	0,338	0,164	-0,050	0,136	-0,001	-	-
H-5 -0,124	0,205	-0,003	-0,011	0,080	-0,001	0,003	-0,005
H-6 -0,201	0,864	0,813	0,073	0,657	0,013	0,745	0,005
CH ₃ 2,337	-	2,661	-	2,402	-	2,423	-

Δ^A es la desviación de aditividad de los desplazamientos químicos de los ácidos toluicos calculados a partir de las contribuciones de tolueno y benzoico: $\Delta^A = \delta_{\text{obs}}^B - \delta_{\text{cal}}^B$.

CH₃: desplazamientos químicos respecto a TMS

con excepción del ácido benzoico, los desplazamientos químicos de los protones de los compuestos estudiados no habían sido obtenidos anteriormente. Los parámetros magnéticos del ácido benzoico en disolución al 5% en metanol han sido medidos por EVANS, TARPLEY y GOLDSTEIN (31). Las desviaciones entre nuestros valores de los desplazamientos químicos y los encontrados por estos autores son 0,11, 0,06 y 0,08 ppm para los protones orto, meta y para, respectivamente. Suponiendo que exista un corrimiento sistemático me-

dio de 0,086 ppm, debido al empleo, por su parte, de una referencia externa de H_2O , las desviaciones serían de 0,026, -0,023 y -0,002 ppm, que serían atribuibles a efectos del disolvente.

El examen de los valores de Δ^A , dados en la Tabla XII, muestra cómo los desplazamientos químicos de los ácidos meta y para toluicos pueden calcularse sumando las correspondientes contribuciones del tolueno y ácido benzoico. En todos los casos, las desviaciones de aditividad son menores que el error experimental de medida. Las desviaciones encontradas en el ácido orto-toluico, concretamente la de los protones H-4 y H-6, son sustancialmente mayores que la suma de errores absolutos, que puede evaluarse en 0,020 ppm. La confirmación de la validez de las relaciones de aditividad en los otros casos, junto con los valores de las contribuciones determinadas para el benzoico, serán sin duda de gran utilidad en futuros trabajos, referentes a benzoicos polisustituídos, pues permitirán disponer "a priori" de un espectro calculado próximo al experimental.

Es conveniente hacer notar que la relación de aditividad en el meta y para-toluicos se cumple hasta un punto verdaderamente sorprendente. Incrementos del 2% en las contribuciones de tolueno y benzoico, escogidos del modo más favorable para que sigan cumpliéndose dichas relaciones, conducen ya a incrementos superiores al 50% de la suma de cuadrados de Δ^A . De ello puede concluirse que los efectos debidos al sustituyente que contribuyen a los desplazamientos químicos de los protones del núcleo bencénico (entre los que pueden contarse principalmente los desplazamientos de carga) son, para los ácidos meta y para-toluicos, simples superposiciones de los efectos encontrados en tolueno y ácido benzoico y que de la consideración de las desviaciones de aditividad no es posible deducir con garantía ninguna interacción

derivada de la presencia conjunta de ambos sustituyentes.

Las desviaciones que muestran los protones H-4 y H-6 del ácido orto-toluico, que son de -0,050 y 0,073 ppm, son indicativas de la existencia de algún tipo de interacción entre los sustituyentes metilo y carboxilo. Para una estructura con distancias y ángulos standard, en la que uno de los enlaces C-H del grupo -CH₃ está en el plano del anillo, eclipsando al enlace C2-C3, la distancia entre los otros dos átomos de hidrógeno y el oxígeno más cercano del grupo carboxilo es de 2,24 Å, inferior a la suma de los radios de van der Waals de dichos átomos, que es de 2,60 Å. Dos tipos de distorsiones pueden contribuir a evitar el impedimento estérico entre dichos átomos: la apertura del ángulo C1-C2-C(Me) y la rotación del grupo carboxilo alrededor del eje C1-C(carboxilo). Probablemente, la molécula sufra ambas distorsiones, como ocurre, por ejemplo, en el ácido 2-6-dimetil-benzoico según datos de difracción de Rayos X (57), pues hay que tener en cuenta que, según el modelo utilizado, la rotación del grupo carboxilo, que al principio acorta las distancias entre los átomos considerados, habría de ser de unos 75° para que dicha distancia fuese superior a la suma de radios de van der Waals. Por otro lado, no conviene olvidar la posibilidad de que existan otros tipos de interacciones, no necesariamente estéricas, que puedan dar cuenta, al menos en parte, de las desviaciones de aditividad observadas. Este problema se discutirá más adelante en relación a los resultados de distribuciones de carga que proporciona el método CNDO/2.

Partiendo de los datos existentes en la bibliografía para las distancias y ángulos de enlace del ácido benzoico (58) y tolueno (59) y adoptando en los demás casos estructuras standard, hemos realizado un tratamiento de estas moléculas, según la aproximación CNDO/2, con objeto de determinar la posible existencia de relaciones entre las

densidades de carga calculadas y los desplazamientos químicos y de observar en qué medida dicho método puede ser utilizado para predecir otras propiedades de la molécula, tales como energías totales, momentos dipolares, etc. Cuando se correlacionan los desplazamientos químicos de la Tabla XII con las cargas Π , obtenidas por dicho método, se obtiene una constante de proporcionalidad de un valor razonable, 11,0 ppm/electrón, si bien las desviaciones son casi del mismo orden que los desplazamientos químicos relativos. Las mayores desviaciones aparecen para los protones en orto al carboxilo. Cuando se introducen como parámetros a ajustar las constantes de proporcionalidad respecto de las cargas σ de los carbonos contiguos y respecto a las cargas de los propios núcleos de hidrógeno, se consigue dar cuenta de los desplazamientos químicos en orto al carboxilo, reduciéndose considerablemente sus desviaciones respecto a los valores calculados. Los valores obtenidos para las constantes de proporcionalidad respecto de las densidades de carga son, sin embargo, exagerados, particularmente el que se refiere a la carga σ . En este caso, las mayores desviaciones las presentan los protones en posición meta de uno u otro sustituyente. Las cargas que aparecen en posición meta en tolueno y ácido benzoico son opuestas a las de los correspondientes carbonos en orto y para al sustituyente y de menor valor absoluto, mientras que los desplazamientos químicos de todos los protones se desplazan en un mismo sentido para cada tipo de sustituyente. Es probable que se pueda dar cuenta de los desplazamientos químicos de los protones de estos compuestos, de una manera más satisfactoria, introduciendo una dependencia con la carga de los átomos de carbono en posición α -, tal como han propuesto SCHUG y DECK (60).

Las energías totales que predice el método CNDO/2 no se corresponden con los calores de formación obtenidos experimentalmente por el grupo del Dr. M. Colomina (61), y cuyos resultados indican que el ácido orto-toluico es menos es

table que el meta en 2,6 Kcal/mol, mientras que el para es más estable que este último en 0,7 Kcal/mol. Las desviaciones de aditividad de las energías totales según el CNDO/2, obtenidas como diferencias entre la de un ácido toluico y la de ($E^{\text{Tolueno}} + E^{\text{Benzoico}} - E^{\text{Benceno}}$), dan para la serie orto, meta y para los valores 0,61, 1,48 y -0,81 Kcal/mol, respectivamente, por lo que, si bien predice correctamente un incremento de estabilidad para el último ácido, no da el correcto orden energético para los dos primeros. Los propios autores del método (41) reconocen que éste falla en la evaluación de las energías totales y que los valores de éstas no son comparables para compuestos distintos.

Los momentos dipolares obtenidos según el CNDO/2 para esta serie de compuestos se incluyen en el siguiente cuadro

	μ_{exp}	μ_{exp}^A	δ	$\mu_{\text{calc}}^{\text{CNDO}}$	μ_{calc}^A	δ
Tolueno	0,43	-	-	0,22	-	-
Benzoico	0,91	-	-	0,91	-	-
<u>orto</u> -Toluico	0,74	0,79	-0,05	0,75	0,82	-0,07
<u>meta</u> -Toluico	0,90	1,18	-0,28	1,07	1,04	0,03
<u>para</u> -Toluico	1,17	1,34	-0,17	1,25	1,13	0,12

La columna μ_{exp} da los momentos experimentales tomados de (62) y (63), μ_{exp}^A es el momento calculado sumando vectorialmente los momentos dipolares del tolueno y ácido benzoico, $\mu_{\text{calc}}^{\text{CNDO}}$ es el momento calculado según el método CNDO/2 considerando, para el grupo carboxilo, exclusivamente la componen

te según el eje Cl-C(carboxilo) y $\mu_{\text{calc}}^{\text{A}}$ es el momento calculado sumando vectorialmente los $\mu_{\text{calc}}^{\text{CNDO}}$ del tolueno y ácido benzoico. Como puede verse, los momentos experimentales y los teóricos concuerdan satisfactoriamente, si se tiene en cuenta la aproximación del método y los errores experimentales en la determinación de μ_{exp} . De la comparación de $\mu_{\text{exp}}^{\text{A}}$ y μ_{exp} se observa como si la transferencia de carga del grupo metilo al anillo bencénico, que tiene lugar en el tolueno, quedase inhibida en los ácidos toluicos. Este hecho está en contradicción con los resultados obtenidos para la relación de aditividad de los desplazamientos químicos en el ácido meta-toluico. Del mismo modo, y suponiendo que exista una causa común que dé cuenta de los valores de las distintas magnitudes, las desviaciones de aditividad de los momentos dipolares están en desacuerdo con los resultados obtenidos para los calores de formación en estado gaseoso, donde ΔH_f° (gas) para el ácido meta-toluico resulta ser igual al de ΔH_f° (benzoico) + ΔH_f° (tolueno) - ΔH_f° (benceno). Los valores que se obtienen para $\mu_{\text{calc}}^{\text{CNDO}}$ y $\mu_{\text{calc}}^{\text{A}}$ en el ácido meta-toluico indican que, según el CNDO/2, no existe prácticamente interferencia entre los efectos de ambos sustituyentes, y los momentos calculados resultan ser aditivos.

Las desviaciones a la aditividad que presentan los desplazamientos químicos del ácido orto-toluico, particularmente los de sus protones H-4 y H-6, han de ser adscritas a una interacción de los sustituyentes debida a su proximidad espacial, que, en principio, puede ser de origen electrónico o de impedimento estérico. Para evaluar de alguna manera la interacción electrónica entre ambos sustituyentes, hemos comparado los desplazamientos de carga obtenidos según el CNDO/2 para el orto-toluico plano, con los resultantes de sumar algebraicamente las cargas obtenidas para el tolueno y el ácido benzoico. Las variaciones observadas son pequeñas, del orden del 10% de las cargas de exceso sobre cada átomo,

y equivalentes a las que se obtienen en el meta y para-toluicos. Las cargas Π del anillo bencénico se refuerzan, incrementándose su valor absoluto, cualquiera que sea su signo, y la carga Π del grupo carboxilo, que es negativa, aumenta también en valor absoluto en un 10%. Como hecho más notable, es de destacar la sustancial pérdida de carga electrónica que sufren los dos átomos de hidrógeno del grupo metilo que se encuentran fuera del plano de la molécula y próximos al grupo carboxilo. En resumen, con excepción de este último efecto, parece que la interacción entre los dos sustituyentes, en lo que a desplazamientos de carga mutuos se refiere, es pequeña.

Como consecuencia, parece razonable adscribir las desviaciones de aditividad de los desplazamientos químicos de los protones del ácido orto-toluico a una pérdida de coplanaridad del grupo carboxilo con el anillo bencénico, debido a impedimento estérico con el grupo metilo en posición orto. Ello ha sido propuesto con anterioridad por el grupo del Prof. R.P. Alvarez-Ossorio (56) para explicar las variaciones observadas en los coeficientes de extinción de la banda de conjugación en el espectro ultravioleta de la serie de ácidos metilbenzoicos. También se ha aceptado normalmente para dar cuenta de las diferencias observadas entre otras propiedades físicas del ácido orto-toluico y las de sus isómeros. Con objeto de visualizar los efectos que puede producir la rotación del grupo carboxilo, se han comparado los resultados obtenidos con el método CNDO/2 para ángulos de 0° , 15° , 30° y 45° entre los planos del anillo y del grupo carboxilo (ángulo ϕ). En primer lugar, las energías obtenidas, respecto de las calculadas aditivamente, son de -0,92, -0,77, -0,77 y -1,08 Kcal/mol, señalando como la estructura más estable la de 45° e indicando cómo para los ángulos iniciales se produce una desestabilización, probablemente debida a la disminución de la distancia entre los átomos de hidrógeno del grupo metilo más cercanos al carboxilo y el oxígeno de este último grupo. Los momentos

dipolares decrecen a medida que aumenta el ángulo ϕ (0,75, 0,73, 0,71 y 0,68D), reflejando la disminución de la componente mesómera del momento. En lo que se refiere a las distribuciones de densidades electrónicas, las cargas Π del anillo, independientemente del signo, se acercan a cero, disminuyendo sus valores absolutos en el intervalo 30-50%. Lo mismo ocurre para las cargas totales del anillo, carboxilo y metilo, que se reducen en un 7, 10 y 30%, respectivamente.

Si dispusiéramos de buenos valores para las constantes de proporcionalidad entre desplazamientos químicos y cargas de exceso, sería posible intentar el cálculo del ángulo ϕ , tomando como base la desviación a la aditividad de cualquiera de los protones H-4 o H-6. Admitiendo que el desplazamiento químico del protón H-4 depende sólo de la carga Π y tomando como constante de proporcionalidad el cociente entre el desplazamiento químico calculado por aditividad (correspondiente a $\phi = 0^\circ$) y la carga Π calculada para esta estructura, se obtiene para un valor de 43° , que es del orden del calculado en (56). Aún sin adscribir gran significación a este resultado, creemos que es indicativo de que la descripción de la desviación de aditividad de δ_{H-4}^B en el orto-toluico en términos de la variación de densidad de carga Π sufrida por el carbono contiguo, a consecuencia de un giro del plano del grupo carboxilo en una magnitud próxima a la encontrada, es correcta.

Las variaciones encontradas en las cargas de los protones del grupo metilo sugieren que los desplazamientos químicos de dicho grupo serían una base más prometedora para la evaluación de los ángulos ϕ en ácidos orto-toluicos sustituidos.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se han puesto a punto una serie de métodos para el estudio de espectros complejos de RMN de alta resolución, relativos a la obtención de espectros, a su análisis y a la discusión de los valores de los parámetros magnéticos en términos de la estructura molecular. Estos métodos se han aplicado y verificado en dos tipos de compuestos: el cis y el trans-1-metoxi-1,3-butadieno y los ácidos benzoico y toluicos.

Junto con la obtención de espectros de resonancia simple en condiciones de resolución óptima, se han aplicado extensivamente las técnicas de doble resonancia, en su modalidad de desacoplamiento de spin, para simplificar el sistema de spins en estudio, y en la de desacoplamiento selectivo, para la determinación de los signos relativos de las constantes de acoplamiento.

Para el análisis de espectros complejos, objetivo principal de este trabajo, se han adaptado y puesto a punto, para el ordenador IBM-7090 de la Universidad de Madrid, los programas de cálculo NMRIT y NMREN, con los que es posible calcular el espectro correspondiente a un conjunto dado de valores de prueba de los parámetros magnéticos y, una vez realizada la asignación espectral, evaluar los valores verdaderos de dichos parámetros. Para la medida precisa de las líneas espectrales, cuando éstas se encuentran muy próximas, se ha confeccionado el programa NMROV, que efectúa la descomposición espectral, es decir, la obtención de la posición e intensidad de las líneas que componen un contorno dado, utilizando un método de ajuste de curvas.

Para la discusión de resultados, se utilizaron cálculos de orbitales moleculares, según los métodos semiempíri

cos CNDO/2 y EHT. En los programas correspondientes se introdujo el cálculo de J^0 , según la teoría de POPLE-SANTRY. Los desplazamientos químicos intentan explicarse mediante los modelos simplificados existentes y correlacionándolos con las distribuciones de carga electrónica obtenidas aplicando los citados métodos de orbitales moleculares.

El estudio de los espectros del cis y trans-1-metoxi-1,3-butadieno ha comprendido las siguientes etapas:

a) obtención de espectros óptimos de resonancia simple a 60 MHz de muestras degaseadas de 4 disoluciones de cada uno de estos compuestos en TMS y aplicación de las técnicas de doble resonancia para la simplificación del espectro del isómero trans y para la determinación de los signos de las constantes de acoplamiento geminales y de largo alcance.

b) medida directa de las frecuencias de las líneas espectrales y medida con descomposición espectral (programa NMROV) de un espectro del isómero trans, para la determinación de los valores de las constantes de acoplamiento de largo alcance a través del átomo de oxígeno.

c) aplicación del programa NMRIT en su modalidad no iterativa, para la obtención de un espectro calculado, a partir de unos parámetros de prueba y asignación de las frecuencias de las líneas medidas a transiciones entre niveles de energía comparando el espectro calculado con el observado.

d) obtención de los niveles de energía (programa NMREN), a partir de las transiciones asignadas y determinación, con base en los niveles ajustados, de los valores finales de los parámetros magnéticos y sus errores, utilizando el programa NMRIT en su modalidad iterativa.

e) extrapolación a dilución infinita de los valores

de los desplazamientos químicos obtenidos para las cuatro disoluciones medidas y

f) discusión de los valores obtenidos para los parámetros magnéticos en relación con la conformación molecular adoptada y a la luz de los cálculos de orbitales moleculares por los métodos CNDO/2 y EHT que se llevaron a efecto.

En el estudio de los espectros de RMN de los ácidos benzoico y toluicos se siguieron fundamentalmente las mismas etapas que las descritas para los metoxi-butadienos. Se obtuvieron espectros de resonancia simple y en el caso de los ácidos toluicos, de doble resonancia, desacoplando los protones del grupo metilo, a 60 y 100 MHz, de disoluciones diluidas en CCl_3D . Para el ácido benzoico, se llevó a cabo el análisis del espectro de resonancia simple, a ambas frecuencias, aplicándose al de 100 MHz el programa NMROV, para efectuar la descomposición espectral. Para los ácidos toluicos se llevó a cabo el análisis de los espectros desacoplados a ambas frecuencias y del espectro de resonancia simple a 100 MHz, medido aplicando el programa NMROV, lo que permitió determinar los valores de los acoplamientos bencílicos.

Para los parámetros magnéticos de los ácidos toluicos, se probaron las relaciones de aditividad, partiendo de los valores de estos parámetros en el tolueno y de los determinados por nosotros para el ácido benzoico, discutiéndose los resultados en relación a los de otras propiedades físicas de estas moléculas, tales como momentos dipolares, calores de formación en estado gaseoso, espectros ultravioleta, etc. La relación parámetros-estructura electrónica se investigó con cálculos llevados a cabo por los métodos CNDO/2 y EHT.

Como resultado de estos estudios se han obtenido las siguientes conclusiones:

1) Mediante la utilización de los programas NMRIT y NMREN, puestos a punto en este trabajo para el ordenador IBM-7090 de la Universidad de Madrid, es posible hoy, en España, llevar a cabo análisis completos de espectros complejos de RMN y obtener valores precisos de los parámetros magnéticos que los definen. Los programas se han verificado exhaustivamente en su aplicación al análisis de las moléculas que se describen en este trabajo. En la actualidad, dichos programas son utilizados por diversos investigadores españoles y su aplicación es sencilla y general, sin otra limitación que el tamaño del sistema a tratar.

2) Utilizando el programa NMROV, confeccionado en este trabajo, es posible llevar a cabo el proceso de descomposición espectral de un contorno dado en las líneas que lo componen. Las frecuencias de las líneas quedan así mucho mejor determinadas que por simple inspección del contorno, lo que se traduce en una sustancial disminución de los errores de ajuste de los parámetros magnéticos. En los casos en que existen muchas líneas y muy próximas, dando lugar a contornos poco resueltos, la aplicación de este programa es una forma de atacar con garantía el problema de la determinación precisa de la posición de las líneas componentes.

3) Los parámetros magnéticos del cis y trans-1-metoxi-1,3-butadieno son los dados en las Tablas I y II. Los signos de las constantes de acoplamiento resultan ser positivos para los acoplamientos geminales, 2J , y dienílicos, 5J , y negativos para los alílicos, 4J . La determinación de la magnitud de los acoplamientos de largo alcance a través del oxígeno en el isómero trans, que son del orden de la resolución del espectrómetro, fue posible gracias a la aplicación del programa NMROV. Los signos de dichos acoplamientos, 4J y 5J , son negativos.

4) La conformación que adopta el sistema butadien $\bar{1}$

lico en el cis y trans-1-metoxi-1,3-butadieno es la s-trans plana, según se deduce de los valores obtenidos para las constantes de acoplamiento. La existencia de acoplamientos a través del oxígeno, así como los valores obtenidos para las correspondientes constantes indican que, en el compuesto trans, la conformación que adopta el grupo metoxilo es la s-cis. La ausencia de tales acoplamientos en el isómero cis, junto con la evidencia de conjugación del oxígeno con el sistema dienílico derivada de sus espectros de RMN, indican que, en este compuesto, la conformación del grupo metoxilo es s-trans.

5) Los parámetros magnéticos del ácido benzoico y de los ácidos toluicos son los dados en las Tablas IV y V. La magnitud de los acoplamientos bencílicos, en estos últimos, ha podido determinarse gracias a la aplicación del programa NMR0V, previo análisis de los espectros desacoplados. Los ajustes obtenidos para los espectros observados y calculados de los ácidos toluicos indican la validez de los signos de los acoplamientos bencílicos que se aceptan normalmente en la bibliografía.

6) Las constantes de acoplamiento entre los protones aromáticos de los ácidos toluicos cumplen la relación de aditividad dentro del error experimental. También son aditivos los desplazamientos químicos en los ácidos meta y para-toluicos, presentando el ácido orto-toluico desviaciones a la aditividad que pueden explicarse razonablemente aceptando la rotación del plano del grupo carboxilo respecto del anillo bencénico, de acuerdo con los resultados obtenidos del estudio del espectro ultravioleta de dicho compuesto.

7) Los resultados de aplicar la teoría de Pople-Santry al cálculo de las contribuciones J^0 del butadieno y del benceno utilizando el método CNDO/2 son satisfactorios y su-

periores a los procedentes del EHT. Ambos métodos predicen para el butadieno una variación de 3J_s con el ángulo de torsión del enlace C2-C3, ajustable por la fórmula de Karplus. El CNDO/2 reproduce correctamente el denominado efecto σ anómalo. No dan cuenta, sin embargo, de las variaciones introducidas por los sustituyentes, tanto en derivados del butadieno como del benceno, con excepción de las sufridas por las constantes 3J_c y 3J_t próximas al sustituyente en los metoxi-butadienos que son las únicas que, experimentalmente, muestran una variación sensible. La contribución J^σ es el factor dominante en los acoplamientos vecinales y J^π lo es en las de largo alcance, a menos que aparezca el efecto σ anómalo.

8) Los modelos simplificados, utilizados normalmente para explicar las contribuciones al desplazamiento químico por efecto eléctrico y de anisotropía magnética, no proporcionan buenos resultados cuando se aplican a los metoxi-butadienos. Los desplazamientos químicos de estos compuestos respecto al butadieno se ajustan razonablemente a una relación que expresa su dependencia lineal respecto de la carga sobre los propios protones y a las cargas σ y π en carbonos contiguos, obtenidos por el método CNDO/2. Un ajuste con el mismo grado de bondad se obtiene para los desplazamientos químicos respecto al benceno de los ácidos benzoico y toluicos. Los ajustes obtenidos respecto a las distribuciones de carga proporcionadas por el EHT son menos satisfactorios y sólo los coeficientes respecto a las cargas π en carbonos contiguos tienen sentido físico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. A. Pople, W. G. Schneider and H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw Hill, New York, 1959.
- (2) J. W. Emsley, J. Feeney and L. H. Sutcliffe, "High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Pergamon Press, New York, 1966.
- (3) P. L. Corio, "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance", Academic Press, New York, 1967.
- (4) J. D. Memory, "Quantum Theory of Magnetic Resonance Parameters", McGraw Hill, New York, 1968.
- (5) R. A. Hoffman, "Analysis of High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra" en "Molecular Spectroscopy-VIII", Butterworths, London, 1965.
- (6) J. D. Swallen, "Computer Techniques in the Analysis of the NMR Spectra" en "Progress in NMR Spectroscopy", volumen 1, Pergamon Press, Oxford, 1966.
- (7) J. D. Swallen and C. A. Reilly, J. Chem. Phys., 37, 21 (1962).
- (8) R. C. Ferguson and D. W. Marquardt, J. Chem. Phys., 41, 2087 (1964).
- (9) P. Diehl, R. K. Harris and R. G. Jones, "Sub-Spectral Analysis" en "Progress in NMR Spectroscopy", Volumen 3, Pergamon Press, Oxford, 1967.
- (10) E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 27, 60 (1957)

- (11) C. G. J. Jacobi, J. Reine Angew. Math., 30, 51 (1846);
J. H. Wilkinson, "The Algebraic Eigenvalue Problem",
Clarendon Press, Oxford, 1965.
- (12) Benoit, Bull. Géodésique, 3, 67 (1924); H. R. Schwartz,
"Matrizen-Numerik", B. G. Teubner, Stuttgart, 1968.
- (13) R. A. Hoffman and S. Forsén, "High-Resolution Nuclear
Magnetic Double and Multiple Resonance" en "Progress in
NMR Spectroscopy", Volumen 1, Pergamon Press, Oxford,
1966.
- (14) B. A. Jacobsohn and R. W. Waugsness, Phys. Rev., 73,
942 (1948).
- (15) J. Meiron, J. Opt. Soc. Am., 55, 1105 (1965).
- (16) J. Pitha and R. N. Jones, Can. J. Chem., 44, 3031 (1966).
- (17) R. N. Jones and J. Pitha, N.R.C. of Canada Bulletin, No.
12 (1967).
- (18) L. Fox, "An Introduction to Numerical Linear Algebra",
Clarendon Press, Oxford, 1965.
- (19) F. Bloch, Phys. Rev., 70, 460 (1946).
- (20) R. T. Hobgood, Jr. and J. H. Goldstein, J. Mol. Spectros_{copy}, 12, 76 (1967).
- (21) A. A. Bothner-By and R. K. Harris, J. Am. Chem. Soc., 87,
3445 (1965).
- (22) A. A. Bothner-By and R. K. Harris, J. Am. Chem. Soc., 87
3451 (1965).

- (23) A. A. Bothner-By and D. Jung, J. Am. Chem. Soc., 90, 2342 (1968).
- (24) A. A. Bothner-By and E. Moser, J. Am. Chem. Soc., 90, 2347 (1968).
- (25) A. A. Bothner-By and D. F. Foster, J. Am. Chem. Soc., 90, 2351 (1968).
- (26) A. V. Cunliffe and R. K. Harris, Mol. Phys., 13, 269 (1967).
- (27) D. P. Kelly, J. Mol. Spectroscopy, 28, 204 (1968).
- (28) A. L. Segre, L. Zetta and A. Di Corato, comunicación privada de resultados no publicados.
- (29) P. C. Lauterbur and R. J. Kurland, J. Am. Chem. Soc., 84, 3405 (1962).
- (30) E. L. Mackor and C. McLean, J. Chem. Phys., 44, 64 (1966).
- (31) H. B. Evans, Jr., A. R. Tarpley and J. H. Goldstein, J. Chem. Phys., 72, 2552 (1968).
- (32) S. Castellano and C. Sun, J. Am. Chem. Soc., 88, 4741 (1966).
- (33) K. Hayamizu and O. Yamamoto, J. Mol. Spectroscopy, 29, 183 (1969).
- (34) D. Gagnaire et Trinh-Hun-Ich, Bull. Soc. Chim. France, 3763 (1966).
- (35) G. Kotowycz and T. Schaefer, Can. J. Chem., 44, 2743 (1966).

- (36) D. M. Grant, R. C. Hirstand, H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 38, 470 (1963).
- (37) M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., 85, 2870 (1963).
- (38) N. F. Ramsay, Phys. Rev., 91, 303 (1953).
- (39) J. A. Pople and D. P. Santry, Mol. Phys., 8, 1 (1964).
- (40) C. A. Coulson and H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A, 191, 39 (1947).
- (41) J. A. Pople and G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289 (1966).
- (42) R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397 (1963).
- (43) J. A. Pople, J. W. McIver, Jr., and N. S. Ostlund, J. Chem. Phys., 49, 2965 (1968).
- (44) M. Karplus, J. Chem. Phys., 33, 1842 (1960).
- (45) M. Barfield, J. Chem. Phys., 48, 4463 (1968).
- (46) N. L. Owen and N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 60, 634 (1964).
- (47) P. Cahill, L. P. Gold and N. L. Owen, J. Chem. Phys., 48, 1620 (1968).
- (48) H. Lumbroso, R. R. Durand et R. Couffignal, Bull. Soc. Chim. France, 923 (1965).
- (49) J. Feeney and L. H. Sutcliffe, Spectrochim. Acta, 24A, 1135 (1968).

- (50) R. M. Lequan et M. P. Simonnin, *Comptes Rend.*, 266C, 825 (1967).
- (51) R. M. Lequan et M. P. Simonnin, *Comptes Rend.*, 265C, 125 (1967).
- (52) H. A. Gaur, J. Vriend and W. G. B. Huysmans, *Tetrahedron Letters*, 1999 (1969).
- (53) J. M. Read, Jr., R. E. Mayo and J. H. Goldstein, *J. Mol. Spectroscopy*, 21, 235 (1966).
- (54) H. M. McConnell, *J. Mol. Spectroscopy*, 1, 11 (1957).
- (55) M. P. Williamson, R. J. Kostelnik and S. M. Castellano, *J. Chem. Phys.*, 49, 2218 (1968).
- (56) R. Pérez Ossorio, *An. Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, 56-B, 379 (1960).
- (57) R. Anca, S. M. S. Martínez Carrera and S. García Blanco, *Acta Cryst.*, 23, 1010 (1967).
- (58) G. A. Sim, J. M. Robertson and T. H. Goodwin, *Acta Cryst.*, 8, 157 (1955).
- (59) F. A. Keidel and S. H. Baver, *J. Chem. Phys.*, 25, 1218 (1956).
- (60) J. C. Schug and J. C. Deck, *J. Chem. Phys.*, 37, 2618 (1962).
- (61) M. Colomina, M. L. Boned y C. Turrión, *An. Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, 57-B, 655 (1961) y comunicación privada.
- (62) A. L. McClellan, "Tables of Experimental Dipole Moments", Freeman, 1963.

(63) A. Pérez Masiá y F. M. González Tablas, An. Real Soc.
Esp. Fís. Quím., 62-A, 147 (1966).